

**SÍNTESIS DE NUEVOS PIGMENTOS DERIVADOS DEL ÁCIDO 2-CIANO-3-FENIL-2-BUTENOICO COMO FRAGMENTO ELECTRO-ACEPTOR Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA**

**CAROLINA VILLAMIL FRANCO**



**UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS  
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA  
SANTIAGO DE CALI  
OCTUBRE DE 2014**

**SÍNTESIS DE NUEVOS PIGMENTOS DERIVADOS DEL ÁCIDO 2-CIANO-3-FENIL-2-BUTENOICO COMO FRAGMENTO ELECTRO-ACEPTOR Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA**

**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN DE COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS (GICH)**

Por:

**CAROLINA VILLAMIL FRANCO**

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Químico

Director:

**ALEJANDRO ORTIZ, Ph.D**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS  
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA  
SANTIAGO DE CALI  
OCTUBRE DE 2014**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE**  
**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS**  
**PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA**  
**SANTIAGO DE CALI**  
**OCTUBRE DE 2014**

**CAROLINA VILLAMIL FRANCO (1991)**

**SÍNTESIS DE NUEVOS PIGMENTOS DERIVADOS DEL ÁCIDO 2-CIANO-3-FENIL-2-BUTENOICO COMO FRAGMENTO ELECTRO-ACEPTOR Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA**

**Palabras Clave:** Trifenilamina, condensación de Knoevenagel, Transferencia de carga Intramolecular, DSSCs.

*A mí madre...*

## AGRADECIMIENTOS

A la vida por ponerme en el lugar adecuado y brindarme las oportunidades para finalizar este trabajo.

A toda mi familia porque sin su apoyo, colaboración, paciencia y amor incondicional en todos los aspectos de mi vida nada hubiese sido posible, en especial, a mi madre y hermana por ser la motivación para mejorar cada día.

A Diana por su amor, comprensión y ayuda; porque nunca me arrepentiré de haber presionado esa tecla...

Al profesor Alejandro Ortiz por su confianza, amistad, motivación, valiosos consejos, conocimientos y correcciones que fueron fundamentales tanto para realizar este trabajo como para mi formación intelectual y personal.

A los profesores Braulio Insuasty, Jairo Quiroga y Rodrigo Abonia por el conocimiento y colaboración brindados a lo largo de la carrera, además por permitirme pertenecer al grupo de investigación de Compuestos Heterocíclicos.

A mis amigos y primos especialmente Maleja, Diana, Juanda, Christian, Rubencho, Jonathan, Tefa, Paula, Vicky, Diego, Steven, Jairo y demás con los que he compartido agradables momentos.

A mis amigos y compañeros del GICH a Lore, Yaz, Jonathin, Daniel, Pablo, Luis, Viviana, Paola, Alexander, Alexis y Carlos, que además de brindarme su ayuda y facilitarme sus publicaciones hicieron más ameno el trabajo en el laboratorio.

A los profesores del departamento de Química que se esmeraron por compartir sus conocimientos y hacernos mejores químicos, en especial, al profesor José Guillermo López por el ánimo y amor hacia la química.

A Luis Eduardo (Lucho) y Carlos por su colaboración en el tratamiento de los espectros y préstamo de equipos.

Al grupo de Electroquímica de la Universidad del Valle por poner a disposición tanto los instrumentos para las mediciones electroquímicas como por brindarme el espacio donde la mayor parte de este trabajo fue escrito.

A la Universidad del Valle por poner a disposición el ambiente y los medios para mi desarrollo integral.

## CONTENIDO

	Pág.
<b>RESUMEN</b>	
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO</b> .....	2
<b>3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	9
<b>4. OBJETIVOS</b>	
<b>4.1. Objetivo general</b> .....	10
<b>4.2. Objetivos específicos</b> .....	10
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	11
<b>5.1. Síntesis del Ácido (1-feniletiliden)cianoacético</b> .....	11
<b>5.2. Síntesis del 4-(Difenilamino)benzaldehído y 4,4'-diformiltrifenilamina</b> .....	13
<b>5.3. Síntesis de 4-(Bis(4-iodofenil)amino)benzaldehído y 4,4'-Diformil(4-iodofenil)amina</b> .....	15
<b>5.4. Síntesis de los pigmentos A1-A6</b> .....	17
<b>5.5. Estudios Espectroscópicos de los pigmentos A1-A6</b> .....	21
<b>5.6. Estudios Electroquímicos de los pigmentos A1-A6</b> .....	23
<b>5.7. Estudios Mecano-Cuánticos a Nivel DFT de los pigmentos A1-A6</b> .....	24
<b>6. CONCLUSIONES</b> .....	28
<b>7. SECCIÓN EXPERIMENTAL</b> .....	29
<b>8. REFERENCIAS</b> .....	35

## LISTA DE ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

<b>DMSO:</b>	Dimetilsulfóxido
<b>EtAc:</b>	Acetato de Etilo
<b>DCM:</b>	Diclorometano
<b>CHCl<sub>3</sub>:</b>	Cloroformo
<b>Tol:</b>	Tolueno
<b>THF:</b>	Tetrahidrofurano
<b>DMF:</b>	<i>N, N</i> -Dimetilformamida
<b>POCl<sub>3</sub>:</b>	Cloruro de fosforilo
<b>HAc:</b>	Ácido acético
<b>MeOH:</b>	Metanol
<b>EtOH:</b>	Etanol
<b>S<sub>E</sub>A:</b>	Sustitución electrofílica aromática
<b>TLC:</b>	Cromatografía de capa delgada
<b>ET:</b>	Transferencia electrónica
<b>PET:</b>	Transferencia electrónica fotoinducida
<b>ICT:</b>	Transferencia electrónica intramolecular
<b><i>k</i><sub>ET</sub>:</b>	Constante cinética de la transferencia electrónica
<b><i>k</i>:</b>	Constante de fuerza de enlace
<b><i>ν</i>:</b>	Número de onda [Cm <sup>-1</sup> ]
<b><i>ε</i>:</b>	Coefficiente de absortividad molar
<b><i>φ</i>:</b>	Rendimiento cuántico
<b><i>λ</i><sub>max</sub>:</b>	Longitud de onda de máxima.
<b><i>λ</i><sub>abs</sub>:</b>	Longitud de onda de máxima absorción.
<b><i>λ</i><sub>ex</sub>:</b>	Longitud de onda de excitación.
<b><i>λ</i><sub>ems</sub>:</b>	Longitud de onda de emisión
<b>TST:</b>	Teoría del estado de transición
<b>DFT:</b>	Teoría del funcional de densidad
<b>BC:</b>	Banda de conducción
<b>BV:</b>	Banda de valencia
<b>TiO<sub>2</sub>:</b>	Dióxido de titanio
<b>DSSCs:</b>	Celdas Solares Sensibilizadas Por Pigmentos
<b>D:</b>	Electro- Donor

**A:** Electro- Aceptor

**$\Pi$  ó B:** Cable molecular

**$\eta$  ó PCE:** Eficiencia de conversión energética

**TPA:** Trifenilamina

**RMN  $^{13}\text{C}$ :** Resonancia magnética nuclear de carbono 13

**RMN  $^1\text{H}$ :** Resonancia magnética nuclear protónica

**FT-IR:** Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

**ATR:** Reflectancia Total Atenuada

**FE:** Espectroscopia de Fluorescencia

**CV:** Voltametría cíclica

**DPV:** Voltametría diferencial de pulsos

**$\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ :** Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio

**MS:** Espectrometría de Masas

**ZnO:** Óxido de zinc

**$\text{SnO}_2$ :** Óxido de estaño

**$\text{Nb}_2\text{O}_5$ :** Pentóxido de Niobio

**OLEDs :** Diodos orgánicos emisores de luz

**OPV:** Fotovoltaica Orgánica

**ONL:** Óptica no lineal

**CCD:** Cromatografía de capa delgada



## RESUMEN

Se realizó la síntesis, la caracterización estructural, estudios de las propiedades de transferencia de electrónica a través de espectroscopia de absorción, espectroscopia de emisión, voltametría cíclica, voltametría diferencial y cálculos mecanocuánticos a nivel DFT de seis nuevos pigmentos derivados del ácido 2-ciano-3-fenil-2-butenóico como sistema  $\pi$ -conjugado y fragmento electroaceptor con estructuras del tipo **D- $\pi$ -A** y **D-( $\pi$ -A)<sub>2</sub>**, unidos covalentemente a unidades electrodadoras del tipo triarilaminas y ferroceno con posible aplicación en Celdas Solares Sensibilizadas por Pigmentos (DSSCs) utilizando metodologías sintéticas conocidas tales como la reacción de Knoevenagel, reacción de Vilsmeier–Haack entre otras.

Las medidas de absorción y electroquímicas permitieron confirmar que no existe una comunicación electrónica importante entre los grupos D y A en el estado fundamental, mientras a través de la espectroscopia de fluorescencia se evidenció una importante interacción entre estos grupos debido a que la formación del estado de separación de carga en el estado excitado resultante de un proceso de transferencia electrónica (ET) intramolecular fue favorable desde el D hasta el A respecto a la desactivación por emisión. Adicionalmente, se observó que los rendimientos cuánticos de la fluorescencia fueron dependientes de la polaridad del medio, en solventes apolares los valores fueron mayores, mientras en medios polares como, DMF y MeOH, menores, lo cual es útil en aplicaciones biológicas como el marcaje celular.

## 1. INTRODUCCIÓN

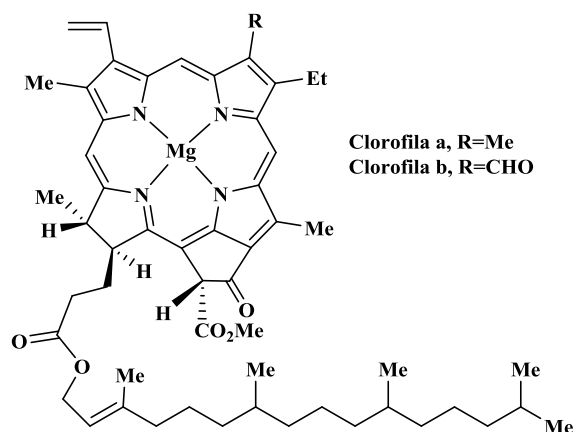
Es evidente que en el mundo las fuentes de energía juegan un papel crucial en la existencia y desarrollo de la raza humana, desde la conversión de la energía solar a energía química por parte de las plantas en la fotosíntesis y su posterior producción de oxígeno, hasta el uso desproporcionado de los recursos naturales, en especial, los combustibles fósiles que tanto impacto negativo han causado en nuestro ecosistema, tal es el grado de la problemática actual que desde hace algunos años la comunidad científica mundial ha enfocado sus esfuerzos en el desarrollo de nuevas tecnologías alternativas que aprovechen fuentes de energía renovables como la radiación solar, análogamente a los procesos perfeccionados por las plantas a lo largo de los años. Así, el diseño de sistemas moleculares artificiales de conversión energética se convierte en un campo científico activo que está necesariamente ligado a la comprensión de los procesos que toman lugar en la fotosíntesis, especialmente aquellos procesos relacionados con la transferencia electrónica (ET) intramolecular.

La principal característica de estos sistemas es que presentan una estructura del tipo Donor-Cable Molecular  $\pi$ -Aceptor (D- $\pi$ -A), tal disposición induce la presencia del fenómeno de ET intramolecular descrito inicialmente por la *teoría de Marcus-Hush*. De esta manera en 1991, O'Regan y Grätzel propusieron el diseño de nuevos dispositivos fotovoltaicos conocidos como *Celdas Solares Sensibilizadas por Pigmentos* (DSSCs), los cuales presentan importantes eficiencias de conversión de energía fotónica a energía eléctrica.

El estudio de estos dispositivos va direccionado a cada uno de sus componentes, desde el desarrollo de nuevas nanoestructuras semiconductoras, la búsqueda de nuevos electrolitos soporte, hasta el diseño de nuevos pigmentos sensibilizadores más económicos que posean una mayor capacidad de recolección de fotones, alta transferencia de electrones hacia el semiconductor y estabilidad en el dispositivo, el cual es uno de los objetivos de este trabajo de grado.

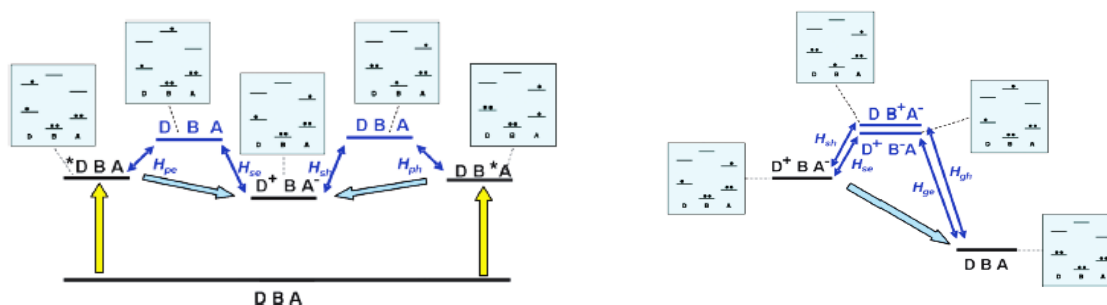
## 2. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

La transferencia electrónica (ET) es un fenómeno químico elemental que juega un papel clave en procesos físicos, químicos y biológicos de gran relevancia tanto para la vida como para el desarrollo de sistemas artificiales de alto impacto tecnológico. En el caso particular de la fotosíntesis aunque existen distintos tipos de clorofilas todas presentan una estructura del tipo D- $\pi$ -A en donde el macrociclo porfirínico coordinado al Mg cumple la función de electro-dador (D), el fragmento vinílico en configuración *trans* de cable  $\pi$  conjugado ( $\pi$ ) y el grupo carboxilo de Aceptor (A), estas moléculas actúan como sensibilizadores en la membrana fotosintética y experimentan inicialmente un proceso de ET de varios, pues se requiere crear un gradiente de potencial debido a un estado de cargas separadas con suficiente energía para la oxidación de agua a oxígeno, la reducción de dióxido de carbono a carbohidratos todo esto a través de la síntesis de moléculas indispensables para las plantas como el ATP.



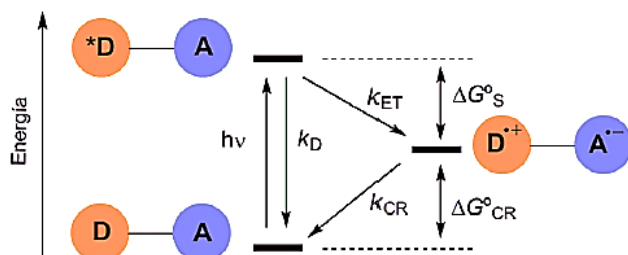
**Figura 1.** Estructura de las clorofila presente en fotosistemas I y II<sup>1</sup>.

La ET toma lugar en sistemas del tipo D- $\pi$ -A cuando son perturbados externamente, sí la perturbación es fotónica, el fenómeno se conoce como *transferencia electrónica fotoinducida* (PET).<sup>2</sup>



**Esquema 1.** Interacciones PET entre estados electrónicos virtuales después de la excitación en un Sistema D-  $\pi$  -A (izquierda) e Interacciones en PET oxidativa (derecha).<sup>2</sup>

En sistemas donde D tiene una mayor tendencia a la fotoexcitación se presentará principalmente la PET oxidativa, además si B trabaja como un bloque molecular inerte, el tratamiento de la PET puede reducirse a procesos bicomponente, sistemas tipo D-A (esquema 2).



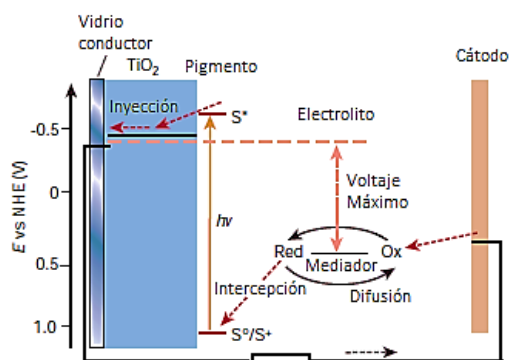
**Esquema 2.** Interacciones PET oxidativa en sistemas D-A.<sup>3</sup>

La PET oxidativa inicia con la fotoexcitación de D en donde se genera el estado excitado ( $D^*-A$ ) que puede posteriormente relajarse al estado fundamental ( $D-A$ ) por los diferentes tipos de relajación bien conocidos (emisión, quenching, etc.) o puede generar un estado de separación de cargas a través de una ET entre D y A, en donde parte de la energía radiactiva se ha convertido en energía potencial almacenada en la estructura ion-radicalaria ( $D^{•+}-A^{•-}$ ), esta energía libre ganada depende tanto del número de moléculas que alcancen el estado ( $D^{•+}-A^{•-}$ ) como de su facilidad para ser alcanzado ( $k_{ET} \gg k_D$ ) respecto a los otros procesos de desactivación, además el tiempo de vida medio de ese estado debe ser lo suficientemente grande ( $\tau_{CR}=1/k_{CR}$ ,  $\tau_{CR} \sim 1\mu s$ ) para garantizar su aplicación bien sea en campos como la fotosíntesis artificial, nuevos materiales fotovoltaicos o en electrónica molecular.<sup>3</sup>

Los procesos de ET a través de estructuras moleculares tipo D- $\pi$ -A son descritas a través del mecanismo tunelamiento dado por la *teoría de intercambio* desarrollada por McConnell en 1961 siendo una extensión de la *teoría de transferencia electrónica* o *teoría de Marcus-Hush*, que al igual que su antecesora propone una expresión para constante de velocidad de la ET ( $k_{ET}$ ) usando la teoría del estado de transición (TST) en donde si se considera el rol del sistema  $\pi$  pues  $k_{ET}$  depende exponencialmente de la distancia entre D y A ( $R_{DA}$ ) dada por B.<sup>4</sup>

$$k_{ET} = k_0 e^{-\beta R_{DA}}$$

Es de interés el estudio de la ET en estos pigmentos D- $\pi$ -A debido a que se han utilizado en el desarrollo de diversas tecnologías y campos (OLEDs, OPV, ONL, etc.) con el único fin de aprovechar esa energía libre disponible, un ejemplo de esto son los dispositivos fotovoltaicos diseñados por Grätzel en 1991 conocidos como *celdas solares sensibilizadas por pigmento* (DSSCs).<sup>5</sup>



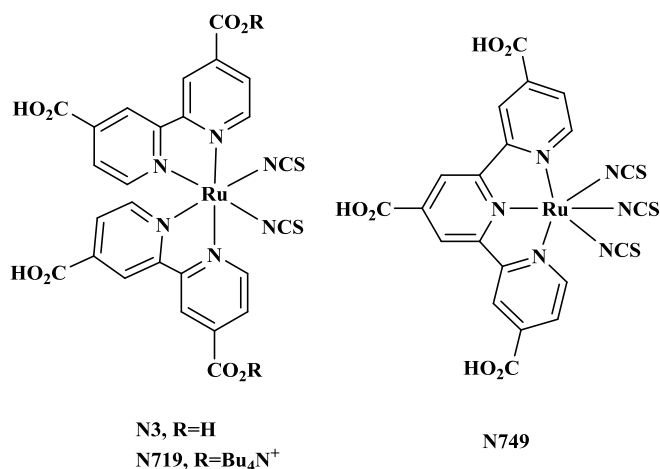
**Esquema 3.** Funcionamiento de una Celda solar sensibilizada por pigmentos (DSSCs).<sup>6</sup>

El funcionamiento básico de una DSSCs se conoce desde su primer prototipo, en donde las moléculas sensibilizantes enlazadas en la superficie de un semiconductor absorben la radiación solar, como se conoce esto va acompañado por la excitación del pigmento, donde los electrones posteriormente se transfieren a la banda de conducción (CB) de  $\text{TiO}_2$  en el cual existe un transporte difusivo de electrones hacia el ánodo a través de la red desordenada de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , posteriormente, las moléculas de sensibilizante oxidado son regeneradas por una pareja redox con el fin de evitar la recaptura del electrón de la banda de conducción por parte del pigmento oxidado, generando así corriente eléctrica.<sup>7</sup>

La configuración general de las DSSC (esquema 3) consta de cuatro componentes principales: un *electrodo ópticamente transparente*; un *pigmento sensibilizador* adsorbido en un *electrodo de un semiconductor*, generalmente  $\text{TiO}_2$  mesoporoso y nanocrystalino comunicados a través de un *electrolito*.

Existen varios semi-conductores que han sido aplicados en DSSCs como  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pero es preferido el  $\text{TiO}_2$  debido a que es inerte, económico, no-tóxico, además posee una gran área superficial interna para alojar el pigmento, sin embargo, su principal propiedad es que absorbe cerca 388 nm así que es transparente en la región del espectro solar de interés, es decir, no afecta el grado de fotoinyección electrónica<sup>1</sup>. La pareja redox más ampliamente usada es el par yoduro/triyoduro ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ )<sup>6</sup> en solventes orgánicos como acetonitrilo aunque actualmente se han ido explorando nuevos electrolitos como los líquidos iónico a temperatura ambiente.<sup>6</sup>

Por otro lado existen dos clases principales de pigmentos sensibilizantes unos conocidos *complejos metal-orgánicos* y los *pigmentos orgánicos libres de metales*. En la primer categoría además de las metaloporfirinas y otros complejos, se encuentran los complejos de Ru (II) con polipiridilo desarrollados por Grätzel y co-investigadores, los cuales proporcionan eficiencias de conversión energética ( $\eta$ ) superiores a 10%<sup>8</sup>, sin embargo, entre sus desventajas se encuentran la baja disponibilidad del Ru debido a que es un metal noble y además tóxico, lo cual limita su aplicación.

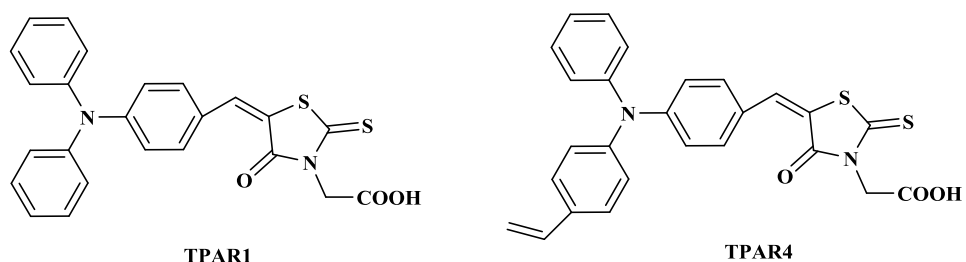


**Figura 2.** Pigmentos **N3**, **N719** y **N749** “black-dye” con  $\eta \sim 10\%$  <sup>8</sup>.

Por otra parte, los *pigmentos orgánicos libres de metales* son moléculas orgánicas con estructuras generalmente del tipo D- $\pi$ -A que presentan altos coeficientes de absorción molar debido a las transiciones intramoleculares  $\pi$ - $\pi^*$  y a la transferencia de carga intramolecular (ICT), poseen procedimientos de síntesis más simples y económicos debido a que no involucra un metal noble en su fabricación, así que pueden llegar a evitar problemas medio ambientales. Adicionalmente, la amplia disponibilidad sintética provee una mayor variedad estructural que puede desencadenar cierto grado de control en propiedades útiles en DSSCs como estabilidad química y térmica, sintonización de los niveles de energéticos que permitan una absorción del espectro solar de manera amplia y adecuada para cada tipo de dispositivo <sup>6,7</sup> además, como los pigmentos deben tener grupos de anclaje que permitan la quimisorción; la introducción de grupos ésteres, ésteres fosfato, grupos ciano, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos<sup>9</sup> y en especial, el grupo carboxilo usado comúnmente en pigmentos para DSSCs, ya han sido ampliamente estudiados en química orgánica.<sup>10</sup>

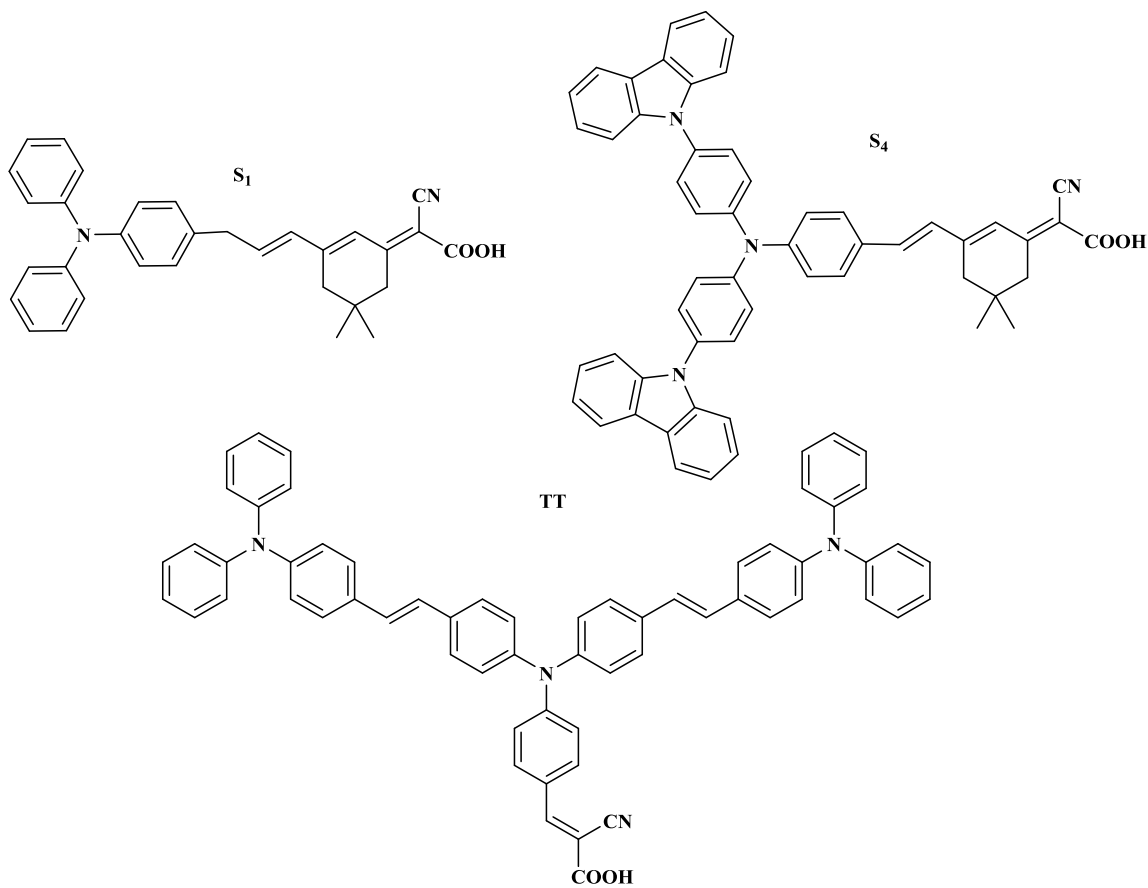
Varios pigmentos de la forma D- $\pi$ -A donde el grupo electrodonor es un derivado de la trifenilamina (TPA), han sido ampliamente estudiados debido a que esta posee una gran capacidad electrodonación pues el átomo de nitrógeno es fácilmente oxidable y debido a su alta conjugación tiene la habilidad de transportar la carga vía especies catión-radical con alta estabilidad, además su configuración molecular no planar evita la agregación del pigmento en el electrodo de TiO<sub>2</sub>, problema que reduce la eficiencia de conversión energética de la DSSC, sin embargo, sus propiedades no sólo han sido aplicadas estos dispositivos sino también en otros materiales optoelectrónicos como OLEDs, transistores, materiales ONL y xerografía debido a su sencilla funcionalización.<sup>11</sup>

La TPA ha sido acoplada a grupos fuertemente electroaceptores como ácidos derivados de la rodanina obteniéndose porcentajes de conversión de energía solar a energía eléctrica ( $\eta$ ) prometedores respecto a los pigmentos derivados de Ru.



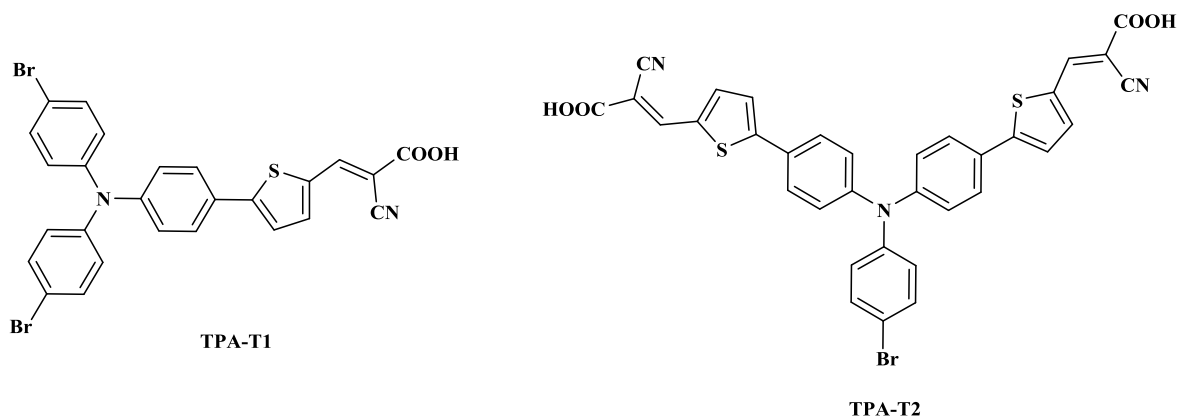
**Figura 3.** Pigmentos **TPAR 1** Y **TPAR 4** con  $\eta=4.32\%$  y  $5.84\%$  respectivamente bajo condiciones donde **N3** tiene un  $\eta=6.70\%$ .<sup>12</sup>

Es claro que las modificaciones en el aceptor deben generar cambios en el  $\eta$ , pero también el acople de unidades codadoras como el carbazol a la TPA para obtener pigmentos del tipo **D<sub>2</sub>-D- $\pi$ -A** lo afectan, pues variaciones tanto de la estructura de la unidad de TPA como del cable modifican las propiedades físicas del pigmento, esto ha sido demostrado usando la teoría del funcional de densidad (DFT) en donde los cálculos teóricos muestran que la introducción de grupos ricos en electrones adyacentes al anillo de la TPA tienen gran influencia en el rendimiento fotovoltaico de la DSSCs.<sup>12</sup>



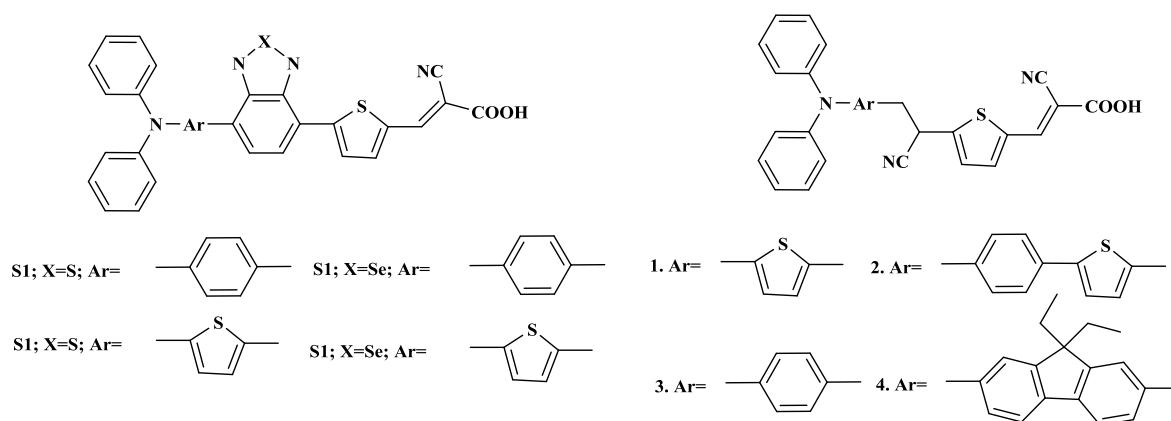
**Figura 4.** Pigmentos **S1**, **S4** y **TT** con  $\eta=5.77\%$  ,  $6.02\%$  y  $5.12\%$  respectivamente bajo condiciones donde **N719** tiene un  $\eta=7.79\%$  .<sup>13,14</sup>

Particularmente, los cables moleculares que actúan como puentes de comunicación electrónica entre D y A para generar el estado de separación de carga permiten la selección de la región de absorción de luz de los DSSCs, pues controlando la extensión del mismo puede estabilizarse o desestabilizarse los orbitales frontera, en consecuencia, la posición de la banda de absorción, lo cual influyen en la inyección de electrones a partir de colorantes excitados a la superficie de  $\text{TiO}_2$ .<sup>15</sup>



**Figura 5.** Pigmentos **TPA-T1** Y **TPA-T2** con  $\eta=3.17\%$  y  $3.22\%$  respectivamente bajo condiciones donde **N719** tiene un  $\eta=6,99\%$ .<sup>16</sup>

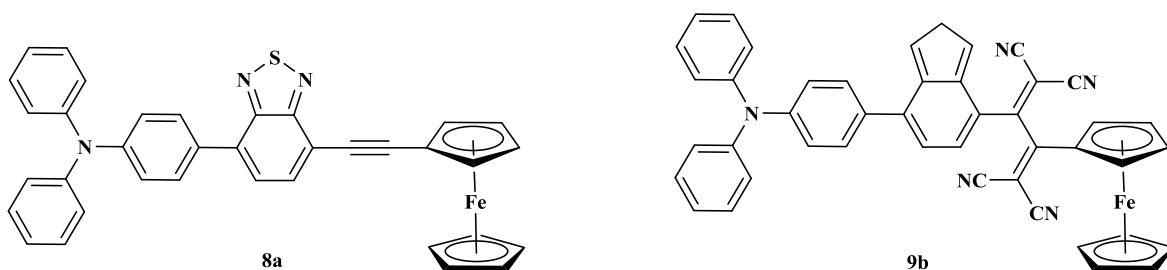
La TPA con diversos cables moleculares que provean una buena conjugación, muestran mejores eficiencias de conversión de energía, además la incorporación de espaciadores con restos deficientes en electrones en colorantes da como resultado un desplazamiento hacia el rojo significativo en los espectros de absorción. El mayor rendimiento de estos colorantes alcanzó el 7.1% de la DSSC.<sup>9</sup>



**Figura 6.** Sensibilizantes derivados de TPA con benzotriazol y grupo cianovinílico con  $\eta \sim 4-6\%$ .<sup>9</sup>



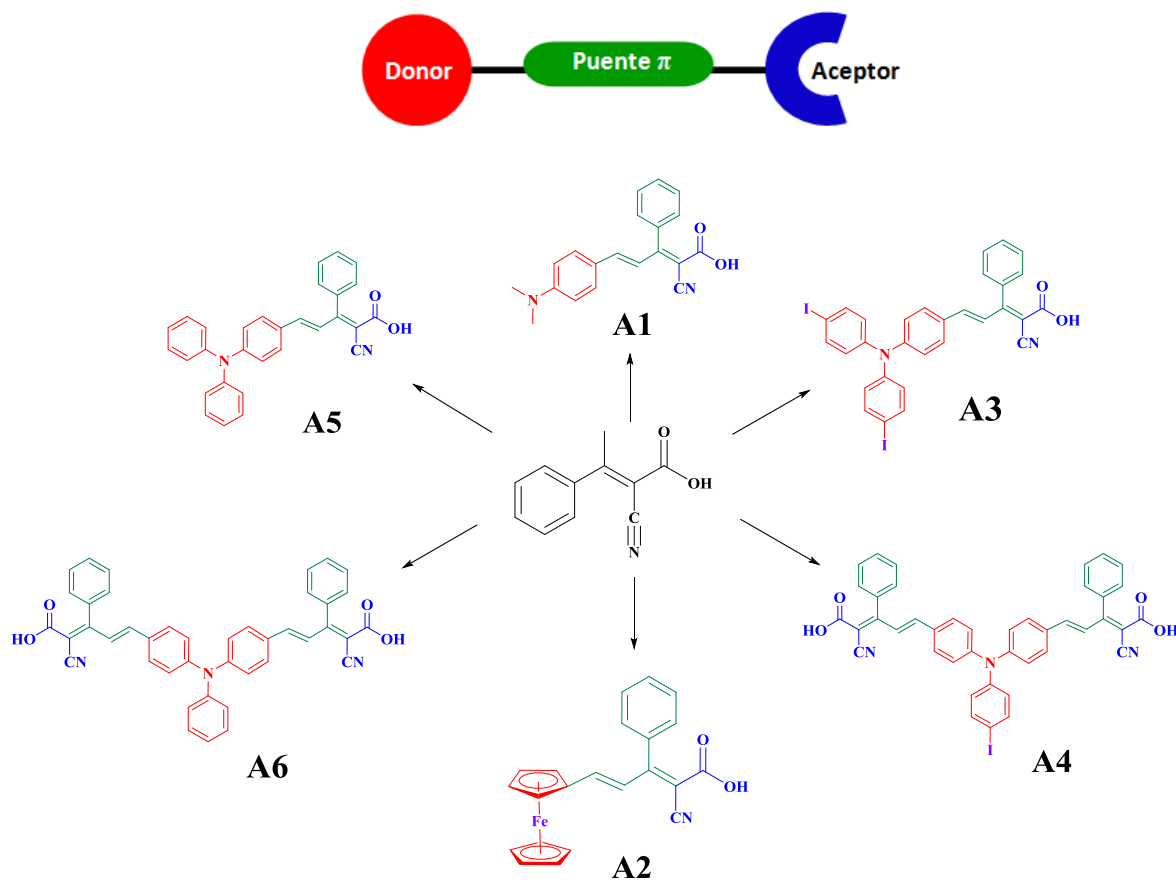
Por otro lado, además de la TPA existen otras unidades dadoras; el ferroceno (Fc) es un fuerte electro-donador ya que fácilmente se puede oxidar para dar el catión ferricino estabilizado por resonancia, además su capacidad dadora puede ser modificada con el número y naturaleza de los sustituyentes, así que ha sido ampliamente usado en aplicaciones optoelectrónicas debido a sus propiedades electrónicas no convencionales; pigmentos del tipo **Fc- $\pi$ -A** han sido recientemente estudiados incluyendo la TPA como unidad D.



**Figura 7.** Pigmentos **8a** y **9b** derivados de **Fc** y **TPA** con aplicaciones en ONL.<sup>17</sup>

### 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

De acuerdo a lo expuesto en las secciones anteriores, en este trabajo se propone el diseño y síntesis de nuevos materiales moleculares orgánicos del tipo **D- $\pi$ -A** y **D-( $\pi$ -A)<sub>2</sub>** como pigmentos sensibilizadores; se utilizarán metodologías relativamente sencillas y de bajo impacto ambiental (principalmente la reacción de Knoevenagel), que permitirán introducir en un número corto de pasos sintéticos cada una de las unidades electro-activas, posteriormente se realizarán estudios espectroscópicos, electroquímicos y teóricos que permitirán reconocer tendencias en el comportamiento electrónico de los nuevos pigmentos (esquema 4). Adicionalmente, se aprovecharán las ventajas sintéticas y electroquímicas de la trifenilamina y el ferroceno, anteriormente descritas, además de la extensión del sistema  $\pi$ -conjugado por medio de la unión covalente de los fragmentos electro-dadores con el ácido 2-ciano-3-fenil-2-butenóico donde se esperara un aumento en los procesos de absorción de estos nuevos compuestos. Finalmente, se pretenderá establecer en un corto plazo las eficiencias de estos compuestos en DSSCs, pues de ser así estos nuevos fotosensibilizadores tendrían muchas ventajas respecto a los complejos de metales de Ru (II) en especial, la amplia variedad, facilidad y economía en el diseño sintético.<sup>15,6,11</sup>



**Esquema 4.** Estructuras de los nuevos pigmentos A1-A6 propuestos.

## 4. OBJETIVOS

### 4.1. Objetivo general:

Diseñar, sintetizar y hacer estudios espectroscópicos, electroquímicos y teóricos a nivel DFT de nuevos compuestos derivados de triarilaminas, ferroceno unidos covalentemente con el ácido 2-ciano-3-fenil-2-butenóico, para evaluar el comportamiento en los procesos de transferencia electrónica fotoinducida y su potencial aplicación como fotosensibilizadores en DSSCs.

### 4.2. Objetivos Específicos:

- Sintetizar nuevas moléculas con estructuras  $D-\pi-A$  y  $D-(\pi-A)_2$  usando unidades donoras como la *N,N*-dimetilanilina, el ferroceno, la trifenilamina y triarilaminas sustituidas con yodo por medio de metodologías sintéticas sencillas como la reacción de Knoevenagel.
- Caracterizar los productos obtenidos mediante las técnicas espectroscópicas FT-IR, RMN  $^1H$ , RMN  $^{13}C$ , espectrometría de masas.
- Determinar las propiedades electrónicas de estas nuevas moléculas con el fin de comprender los procesos de transferencia y distribución de carga empleando técnicas espectroscópicas (UV-Vis y Fluorescencia), electroquímicas (voltamperometría Cíclica y Voltamperometría diferencial de pulsos) y cálculos mecánico-cuánticos a nivel DFT.
- Establecer el efecto en el comportamiento electrónico de los compuestos funcionalizados con yodo.
- Observar las tendencias que rigen el fenómeno de foto-absorción, separación de carga y emisión para comprender la interacción entre la luz y el nuevo colorante con el fin de permitir el diseño de nuevas moléculas fotosensibilizantes con mayores porcentajes de conversión.

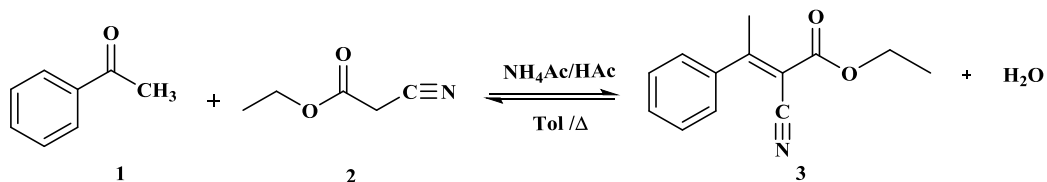
## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se describirán los pasos sintéticos para obtener los pigmentos **A1-A6**, en donde cada uno de los compuestos se caracterizó por técnicas espectroscópicas como RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , DEPT-135, FT-IR mediante la técnica ATR y Espectrometría de Masas. Además, se presentan los estudios espectroscópicos de Absorción, Fluorescencia y Solvatocromismo. Adicionalmente se determinaron sus propiedades redox a través de Voltametría Cíclica y Voltametría diferencial de pulsos y se realizaron estudios mecano-cuánticos a nivel DFT.

### 5.1. Síntesis del Ácido (1-feniletiliden)cianoacético (**4**)

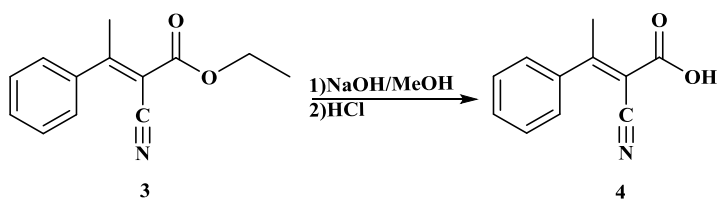
Para la síntesis del ácido se realizó una condensación de Knoevenagel entre la Acetofenona **1** y el Cianoacetato de etilo **2** para obtener el éster **3** que luego se hidrolizó para obtener el ácido **4**.

La reacción de Knoevenagel es una adición nucleofílica de un compuesto con metileno activo en este caso **1** sobre un compuesto carbonílico como **2**, esta reacción puede catalizarse a través de una base en donde el mecanismo es vía enolato o por un ácido en donde el mecanismo es vía enol, en donde alguno, ya sea el enol o enolato, hace el ataque nucleofílico sobre el carbono electrofílico del compuesto carbonílico y posteriormente ocurre una deshidratación.



**Esquema 5.** Reacción de condensación de Knoevenagel para la síntesis de **3**.

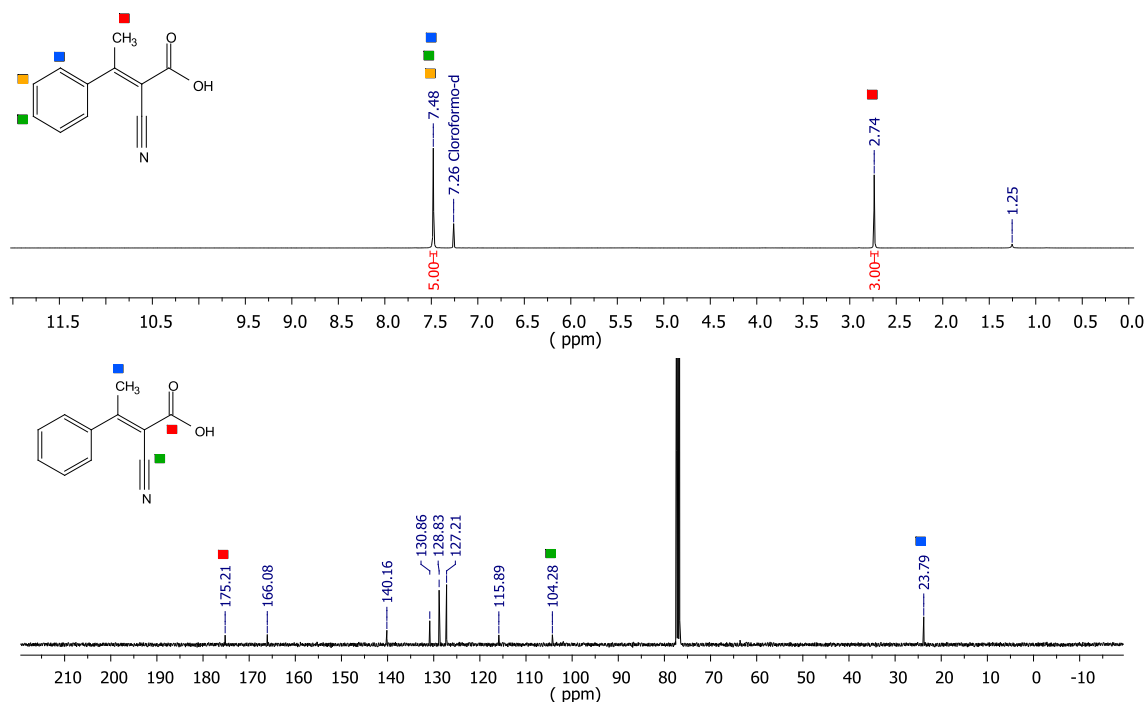
Para la obtención del éster **3** se emplearon las condiciones reportadas por Artur C. Cope (1937) en donde se usó piridina como catalizador y etanol como disolvente, se dejó agitar a temperatura ambiente, la reacción no procedió debido a que el equilibrio está desplazado hacia los reactivos posiblemente por la presencia de agua en el medio, posteriormente se intentó activar la reacción usando calentamiento a reflujo pero la reacción no procedió, luego se usó como solvente tolueno en donde usando la trampa de Dean-Stark se removió el exceso de agua, pero aun así la reacción no procedió usando este tipo de catálisis. Posteriormente, se empleó otra metodología usando como catalizador ácido, la mezcla de  $\text{NH}_4\text{Ac}/\text{HAc}$  a condiciones ambientales, posteriormente se hizo el montaje con la trampa de Dean-Stark y usando Tolueno como disolvente.<sup>19</sup> Esta metodología fue satisfactoria (esquema 5) y se obtuvieron dos nuevos productos correspondientes a los isómeros E y Z del éster, posteriormente, el crudo de reacción se hidrolizó en condiciones básicas para formar la sal del ácido **4** que se protonó usando una solución de HCl 5% (esquema 6).



**Esquema 6.** Reacción de hidrólisis básica para la síntesis de **4**.

El éster **3** no fue aislado por no ser un compuesto de interés en este trabajo, así que se procedió hacer la hidrólisis después de hacer sucesivas extracciones, de esta manera se obtuvo el compuesto **4** con un porcentaje de rendimiento del 32%.

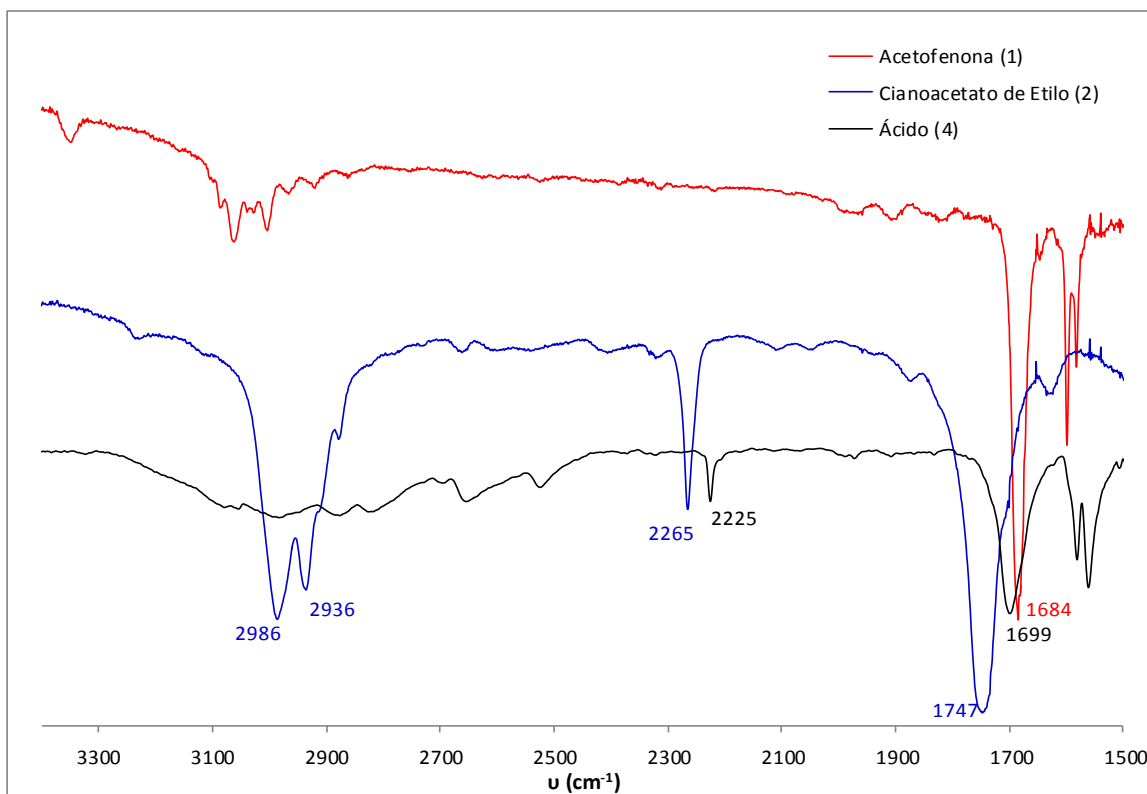
La figura 8 muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **4**, se observa que el valor de las integrales corresponde al número de protones en la molécula, aunque se espera un patrón de desdoblamiento para los protones aromáticos debido a la monosustitución del anillo aparece una sola señal que integra para 5 protones, esto se debe a que el desplazamiento de estos protones es muy similar y por efecto tejado las señales de los extremos del patrón tienden a desaparecer y solo puede observarse una sola señal.



**Figura 8.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  a 400 MHz y RMN  $^{13}\text{C}$  a 100 MHz del compuesto **4** tomadas en  $\text{CDCl}_3$ .

Sin embargo, el espectro no es del todo concluyente pues respecto al de la acetofenona presentarían el mismo número de señales e integrales para los protones presentes, ya que no se observa la señal para el protón del ácido su dimerización e intercambio rápido de protón; así que a través del espectro de

RMN  $^{13}\text{C}$  pueden observarse el número de señales correspondientes a los carbonos de la molécula **4** incluyendo los del grupo  $-\text{CN}$  ( $\delta=104.28\text{ppm}$ ) y  $-\text{COOH}$  ( $\delta=175.2\text{ ppm}$ ).



**Figura 9.** Espectros de IR-TF de los compuestos **1**, **2** y **4**.

Para confirmar la formación del compuesto **4** se utilizó espectroscopia IR-TF, en donde la comparación de los espectros de los compuestos **1**, **2** y **4** (Figura 9), permite observar la aparición de una banda ancha correspondiente a la vibración de tensión del enlace O-H mientras desaparecen las bandas correspondientes a la vibración de tensión asimétrica de los grupos  $-\text{CH}_3$  ( $2986\text{ cm}^{-1}$ ) y  $-\text{CH}_2$  ( $2936\text{ cm}^{-1}$ ) presentes en el éster, por otro lado, el desplazamiento de la banda de tensión correspondiente al enlace  $\text{C}=\text{O}$  sugiere la formación de la molécula, pues para **4** se encuentra intermedia a las bandas de **1** y **2**, de la misma manera se presenta un desplazamiento de la banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo  $-\text{C}\equiv\text{N}$  a  $\nu$  menores para **4**.

## 5.2. Síntesis de 4-(Difenilamino)benzaldehído (**5**) y 4,4'-diformiltrifenilamina (**6**).

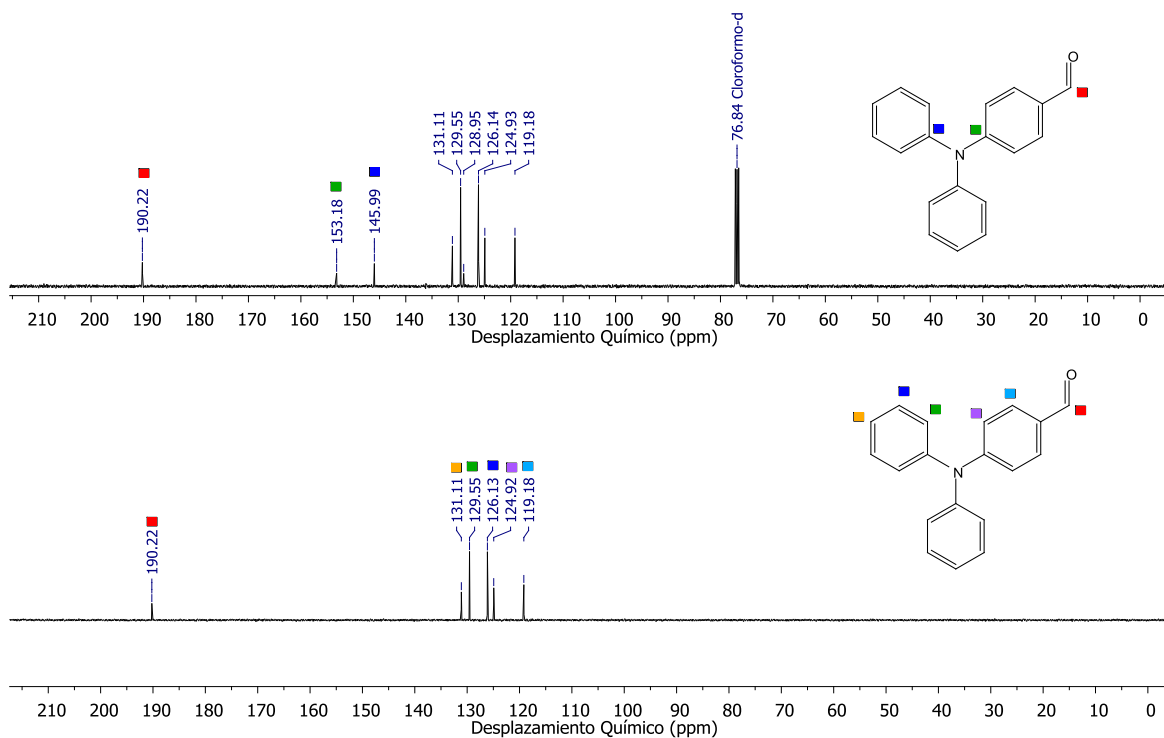
Los aldehídos **5** y **6** se obtuvieron usando la reacción de Vilsmeier-Haack,<sup>20</sup> en donde la DMF en presencia de  $\text{POCl}_3$  genera el reactivo de Vilsmeier, un ion cloroiminio que actúa como electrófilo y ataca a la TPA activada, a través de un mecanismo de  $\text{S}_\text{E}\text{A}$  en donde la estabilización por resonancia del complejo activado por parte del grupo amino desplaza el equilibrio a la formación de los productos.



El espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **5** evidencia la introducción del grupo formilo en la posición *para*-, pues se genera una señal a campo bajo que integra para un protón correspondiente al del grupo formilo ( $\delta=9.81$  ppm), además aparece un patrón de desdoblamiento de dos dobletes para dos protones, con  $\delta=7.68$  y  $7.02$  ppm acoplado con  $J = 8.6$  Hz correspondiente a los hidrógenos adyacentes cuando existe sustitución *para*- (figura 10).



14

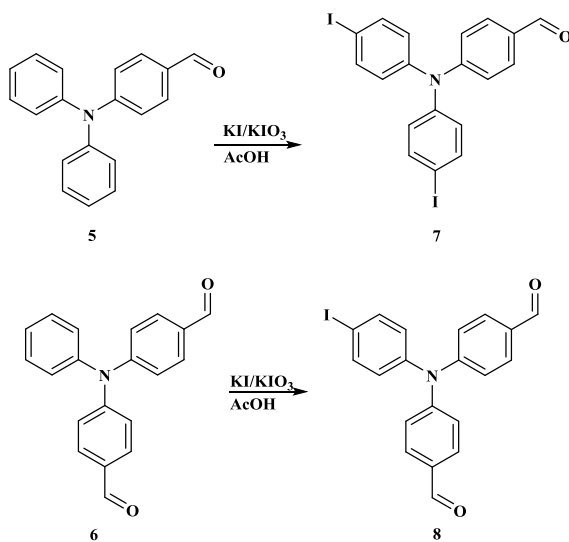


**Figura 11.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  y DEPT-135 a 100 MHz del compuesto **5**, tomados en  $\text{CDCl}_3$

La formación del compuesto **6**, también se evidenció por sus respectivas características espectroscópicas que se presentarán en la parte experimental.

### 5.3. Síntesis del 4-(Bis(4-iodofenil)amino)benzaldehído (**7**) y 4,4'-Diformil(4-iodofenil)amina (**8**)

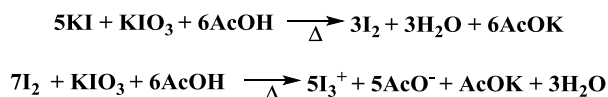
La obtención de los aldehídos **7** y **8** se realizó a través de una iodación<sup>21,22</sup> sobre **5** y **6** con las condiciones experimentales presentadas en el esquema 8.



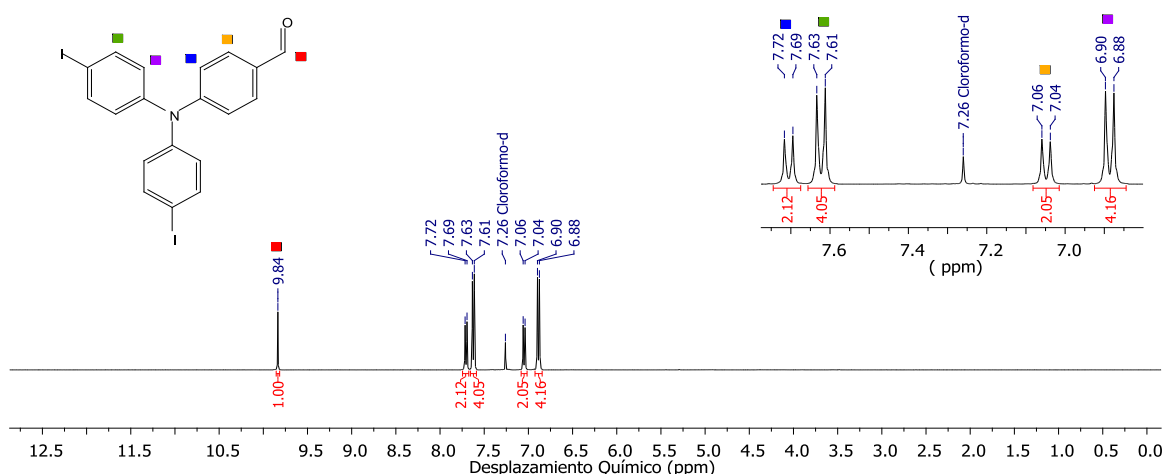
**Esquema 8.** Reacción de yodación para la síntesis de **7** y **8**.



En este caso la reacción sigue el mecanismo de una S<sub>E</sub>A diferente al método clásico, donde el yodo molecular (I<sub>2</sub>) se trata con un agente oxidante como el ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) para obtener el yodo electrofílico (2I<sup>+</sup>), sino que la metodología planteada el electrófilo se forma al mezclar bajo calentamiento KI y KIO<sub>3</sub> en presencia de ácido acético que actúa tanto como catalizador como disolvente de **5** y **6**.



Los anillos aromáticos al formar el complejo activado en la sustitución, comprometen su aromaticidad, así que es necesario que el compuesto aromático esté lo más activado posible y además el electrófilo debe ser fuerte, en este caso el catión triyodo (I<sub>3</sub><sup>+</sup>), tiene un átomo de yodo deficiente en carga para ser atacado por el anillo, este proceso libera I<sub>2</sub> que fue desactivado usando NaSO<sub>3</sub>, la reacción que es monitoreada por CCD, se completa con rendimientos altos y los productos no requirieron de columna solo de recrystalización en una mezcla EtOH/H<sub>2</sub>O.



**Figura 12.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H a 400 MHz del compuesto **7**, tomados en CDCl<sub>3</sub>.

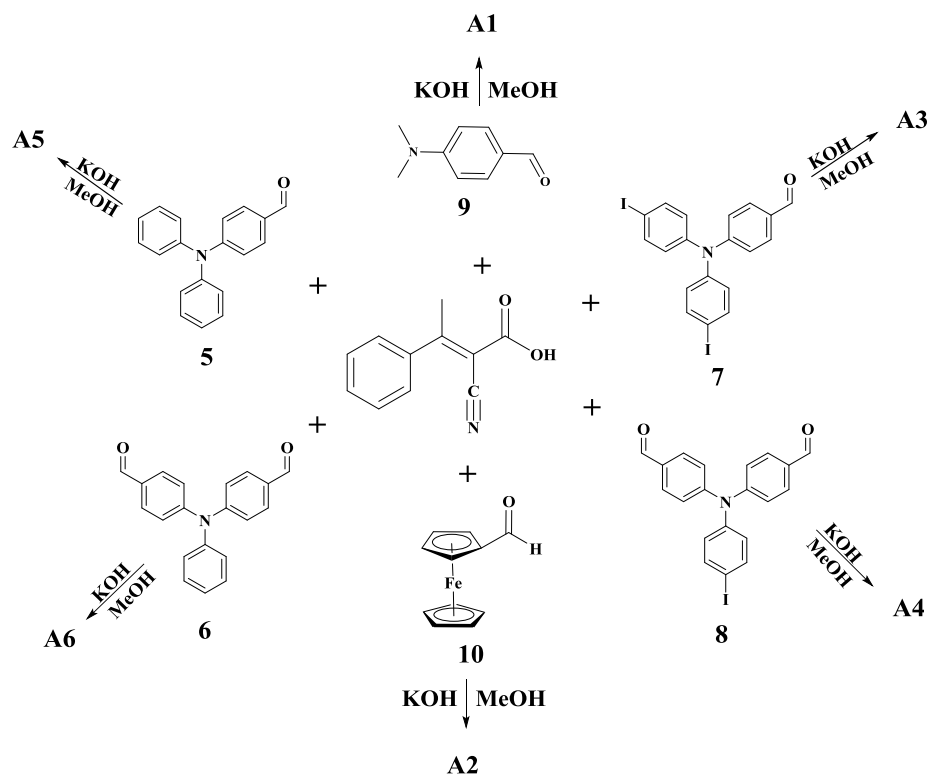
El espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto **7** evidencia la introducción de dos átomos de yodo en la posición *para*- del compuesto **5**, pues se generan dos dobletes a δ = 7.62 y 7.05 ppm, con igual *J* = 8.7 Hz que integra cada uno para cuatro protones cada uno evidenciando los dos sistemas para equivalentes. Además, en el espectro de RMN <sup>13</sup>C aparece una señal a campo alto con δ = 89,9 ppm correspondiente al carbono unido al átomo de yodo, el cual no se observa en el espectro DEPT-135 confirmando su unión al átomo de yodo.

La formación del compuesto **8**, también se evidenció por sus respectivas características espectroscópicas que se presentarán en la parte experimental.

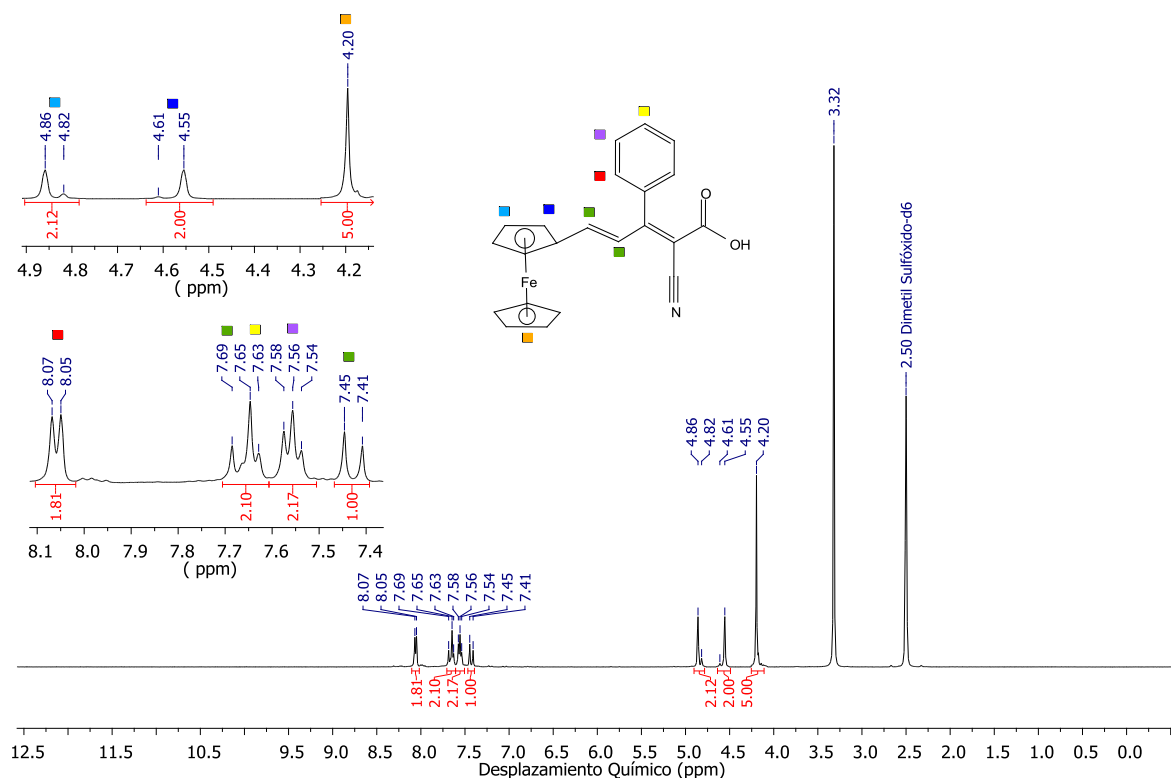
#### 5.4. Síntesis de los pigmentos A1-A6

La síntesis de los pigmentos **A1-A6** se realizó a través de la Reacción de Condensación de Knoevenagel entre el ácido **4** y cada una de las unidades dadoras **5-10** para obtener pigmentos de la forma **D-( $\pi$ -A)<sub>2</sub>** y **D- $\pi$ -A**; donde los aldehídos precursores **9** y **10** fueron adquiridos comercialmente.

La reacción se llevó a cabo usando catálisis básica con KOH, usando como disolvente MeOH a temperatura ambiente, la reacción transcurrió a través del mecanismo vía enolato, en donde primero se abstrae el protón del grupo  $-\text{CH}_3$ , de aquí la necesidad de usar una base fuerte como KOH; posterior a esa abstracción ocurre una trasposición de hidrogeno con el fin de formar el carbanión más estable que ataca al carbono electrofílico del grupo  $-\text{CHO}$ , finalmente ocurre la deshidratación típica de esta condensación en donde el  $\text{CaCl}_2$  actúa tanto como base de Lewis catalizando la reacción<sup>23</sup> y como agente secante para desplazar el equilibrio hacia los productos, sin embargo, en las reacciones se presentó un exceso de aldehído que fue removido por cromatografía de columna pues se quería asegurar que todo el ácido reaccionara y así lograr un mejor rendimiento total de la ruta sintética, los compuestos se obtuvieron con rendimientos moderados y se eligieron los pigmentos **A2** y **A3** para realizar una discusión acerca de su caracterización espectroscópica.

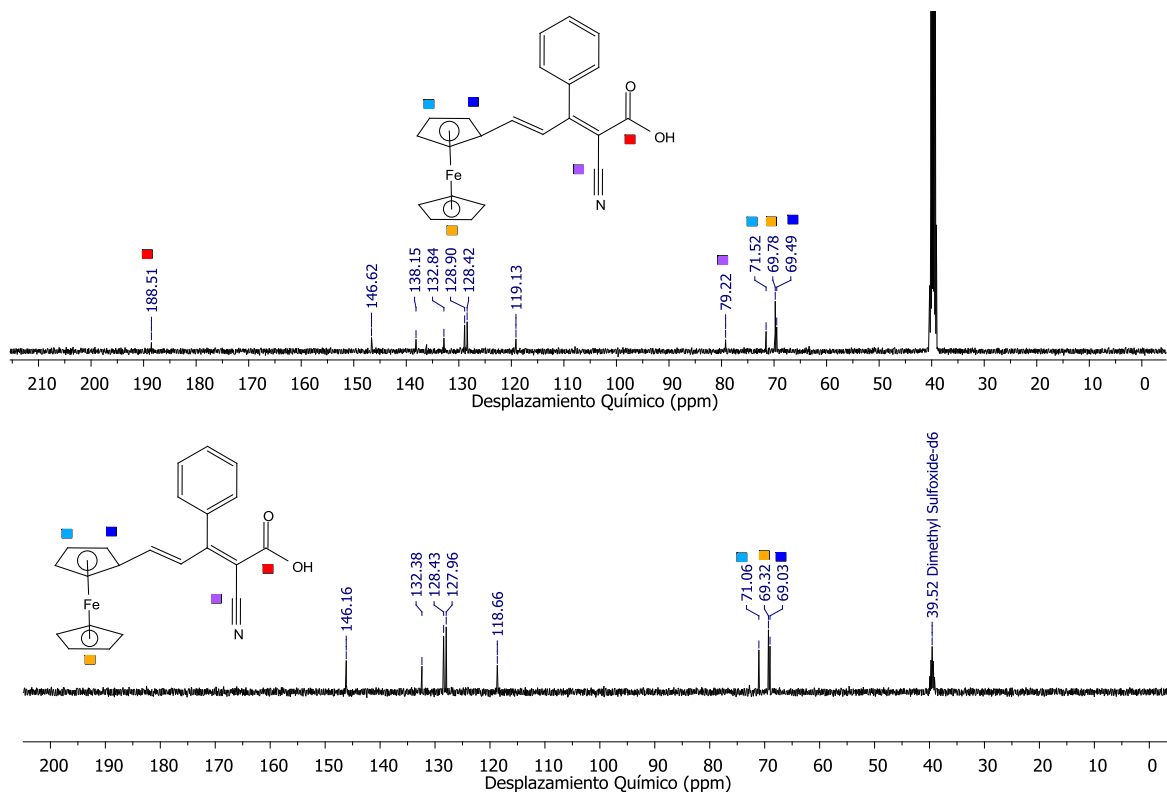


**Esquema 9.** Reacción de Condensación de Knoevenagel para la síntesis de los pigmentos **A1-A6**.



**Figura 13.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  a 400 MHz del compuesto **A2** tomado en  $\text{DMSO-}d_6$ .

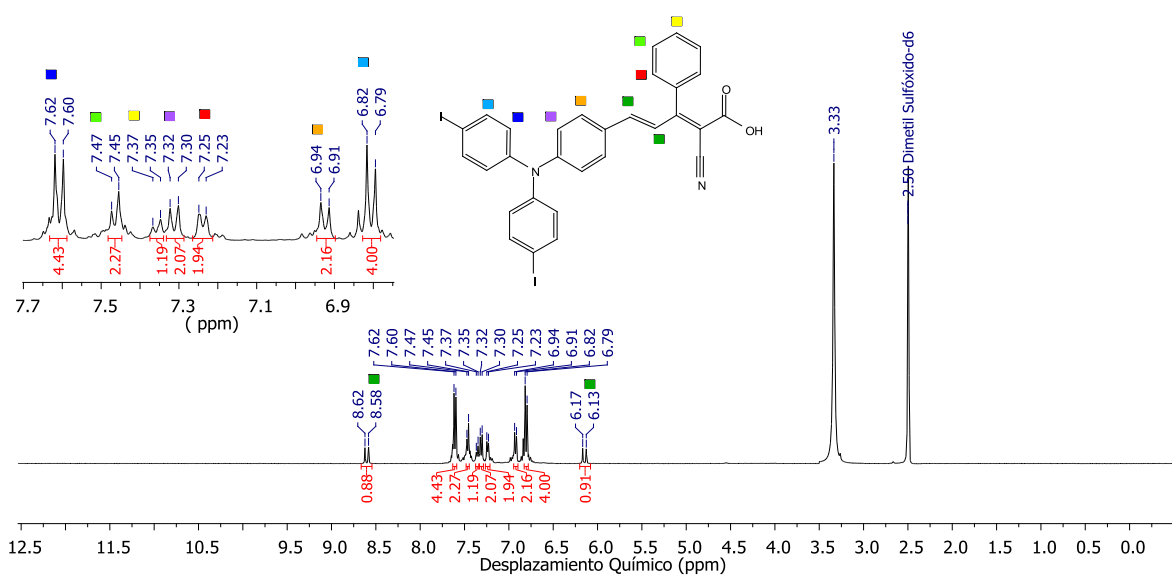
El espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **A2** (figura 13), muestra el patrón de dos dobletes a  $\delta = 7.67$  y  $7.43$  ppm, con igual  $J_{\text{trans}} = 15.3$  Hz que integran cada uno para un protón correspondientes los dos protones olefínicos en conformación *trans* que está presente en el compuesto **A2**, por otro lado aparecen las señales características de los dos anillos del ferroceno, el anillo de ciclopentadienilo no sustituido muestra una señal que integra para 5 protones equivalentes como un singlete a campo alto pues están más protegidos que los hidrógenos aromáticos típicos en otros anillos aromáticos comunes, mientras en el anillo monosustituido se presenta un desdoblamiento de las señales como dobletes a  $\delta = 4.84$  y  $4.58$  ppm con  $J = 16.4$  Hz.



**Figura 14.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  y DEPT-135 a 100 MHz del compuesto **A2** tomados en DMSO- $d_6$ .

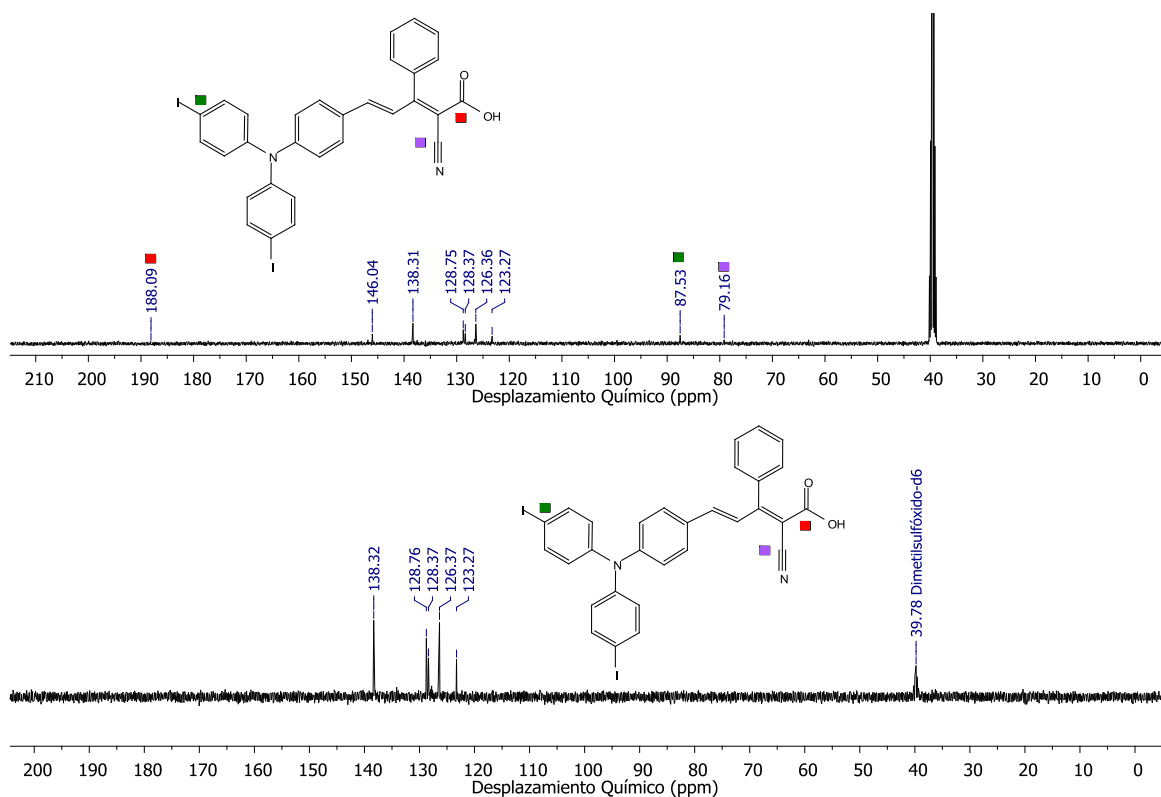
En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  aparece una señal a campo bajo con  $\delta = 188.5$  ppm correspondiente al carbono del grupo carboxilo, además se observa una señal a  $\delta = 79.2$  ppm correspondiente al carbono del grupo  $-\text{C}\equiv\text{N}$ , los cuales no se observan en el espectro DEPT-135 pues son cuaternarios, esto también permite discernir cuales son los carbonos magnéticamente equivalentes correspondientes a los anillos provenientes del ferroceno que también se hallan a campo alto entre  $\delta = 71.5$ - $69.5$  ppm.

En el espectro de IR del compuesto **A2** aparece la banda ancha correspondiente a la vibración de tensión del enlace O-H ( $3050$ - $2808\text{ cm}^{-1}$ ) del grupo  $-\text{COOH}$  también aparecen tanto la banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace  $\text{C}=\text{O}$  ( $1584\text{ cm}^{-1}$ ) como la banda correspondiente a la tensión del enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$  ( $2205\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 15.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  a 400 MHz del compuesto **A3** tomados en DMSO- $d_6$ .

Para el compuesto **A3** se obtiene como señales características en RMN  $^1\text{H}$  (figura 15), dos dobletes a  $\delta = 8.60$  y  $6.15$  ppm con  $J_{trans} = 16.2$  Hz, que integran cada uno para un protón correspondiente al doble enlace en conformación *trans*, confirmando la formación del compuesto **A3**, además, se conservan los patrones de desdoblamiento para todos los sistemas tipo *para*.

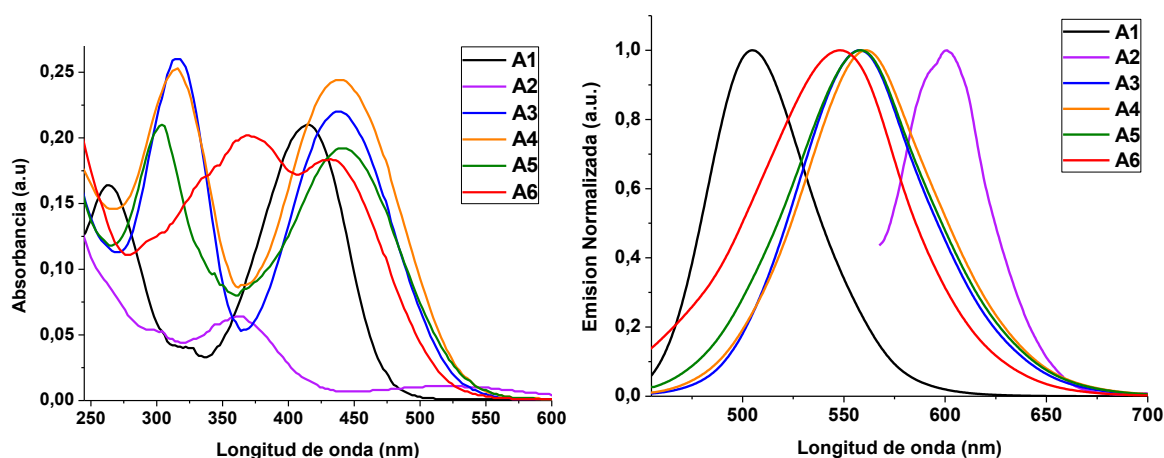


**Figura 16.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  y DEPT-135 a 100 MHz del compuesto **A3** tomados en DMSO- $d_6$

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (figura 16), aparece una señal a campo bajo con  $\delta = 188.1$  ppm correspondiente al carbono del grupo carboxilo además aparecen una señal a campo alto con  $\delta = 89.8$  ppm correspondiente al carbono del enlace C-I y con  $\delta = 79.2$  ppm correspondiente al carbono del grupo  $-\text{C}\equiv\text{N}$ , los cuales no se observan en el espectro DEPT-135 pues son cuaternarios.

### 5.5. Estudios Espectroscópicos de los pigmentos A1-A6

Los estudios de absorción y de fluorescencia, se realizaron con soluciones de los pigmentos **A1-A6** a una concentración de  $1.5 \times 10^{-5}$  M en cloroformo como disolvente. El espectro de absorción muestra la presencia de la banda correspondiente a la transición  $\pi-\pi^*$  a valores de energía altos y una banda intensa de transferencia de carga intramolecular (ICT) debida a la ET desde el fragmento electro-dador hasta el fragmento electro-aceptor con longitudes de onda entre 416-514 nm; los espectros de absorción son la adición de las bandas de los cromóforos individuales lo que indica una pobre comunicación entre las especies D y A en el estado fundamental necesaria en este tipo de sistemas. Para la banda  $\pi-\pi^*$ , se observa un desplazamiento batocrómico que se debe al aumento de la conjugación entre el sistema  $\pi$ -conjugado.



**Figura 17.** Espectros de absorción y emisión de los pigmentos **A1-A6** en  $\text{CHCl}_3$  a una concentración de  $1.0 \times 10^{-5}$  M.

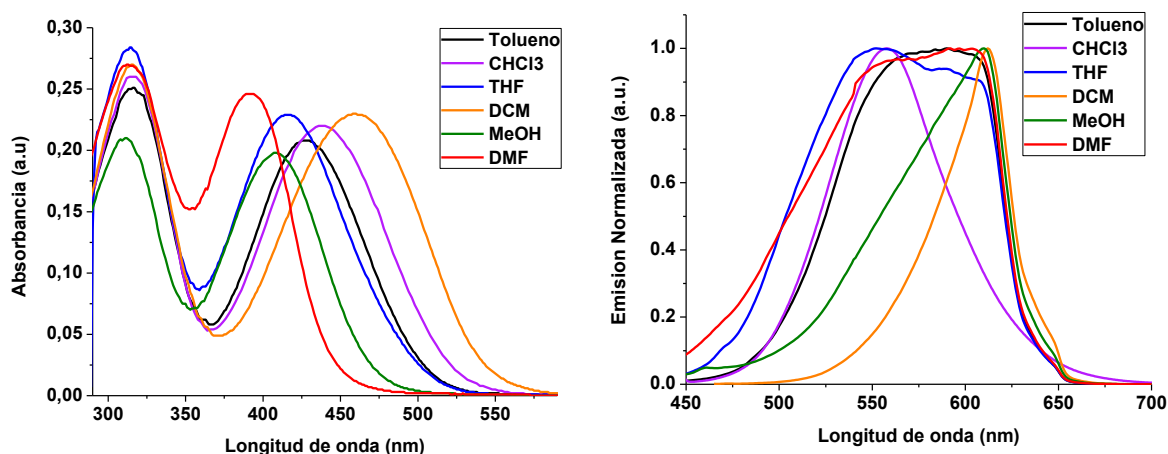
Además, en este grupo de compuestos se observó un crecimiento constante de los coeficientes de absorptividad molar ( $\epsilon$ ) tanto para las absorciones del tipo  $\pi-\pi^*$  y para la banda ICT, con la introducción de unidades A en el sistema y al igual que con la introducción de átomos de yodo que es una modificación estructural no convencional en este tipo de cromóforos (tabla 1).

**Tabla 1.** Propiedades espectroscópicas experimentales de los pigmentos **A1-A6** en CHCl<sub>3</sub>.

<i>Pigmento</i>	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>A5</b>	<b>A6</b>
$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	416	514	438	438	440	432
$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	21300	1100	22200	24200	19200	18400
$\lambda_{\text{ems}}$ (nm)	505	601	557	561	558	548
$\phi$	0,1745	0,0015	0,0223	0,0265	0,0248	0,0258

Debido a que antes de que ocurra la separación de carga intramolecular, se llega al estado excitado, el cual se puede desactivar por fluorescencia; se hicieron estudios de fluorescencia de cada uno de los pigmentos en el mismo disolvente para conocer su comportamiento en dicho estado y evaluar la competencia de este proceso con el proceso de separación de cara intramolecular. En este caso se utilizó la  $\lambda_{\text{max}}$  de absorción de cada pigmento como longitud de onda de excitación ( $\lambda_{\text{ex}}$ ).

En estos experimentos se observa una banda de emisión entre 505-601 nm, correspondiente a la desactivación del estado excitado, todos los compuestos presentaron bandas de emisión con rendimientos cuánticos relativamente bajos  $\phi$  mostrando de esta manera que la desactivación por fluorescencia no compite de manera significativa con el proceso de separación de cargas, tal vez con la excepción del pigmento **A1** el cual, presentó el rendimiento cuántico de fluorescencia relativamente alto. En el proceso ET, las moléculas al pasar del estado fundamental al estado excitado cambian fuertemente su momento dipolar así que debe existir un desplazamiento solvatocrómico de la banda de ICT cuando se alcanza el estado de separación de carga en disolventes de diferente polaridad; así que se hicieron estudios solvatocrómicos de **A3** para corroborar este hecho (figura 18, izquierda).



**Figura 18.** Espectros de absorción y emisión del pigmento **A3** en diferentes disolventes a una concentración de  $1.0 \times 10^{-5}$  M.

Como se puede observar la banda de ICT presentó un desplazamiento al cambiar de disolvente, mientras las banda correspondiente a la transición  $\pi-\pi^*$  permanece casi en el mismo lugar debido a que esta no se afecta de manera significativa con el momento dipolar del medio. Las propiedades solvatocrómicas se muestran en la tabla (tabla 2) y los disolventes están ordenados de izquierda a derecha en función de su constante dieléctrica.

**Tabla 2.** Propiedades solvatocrómicas experimentales del pigmento **A3**.

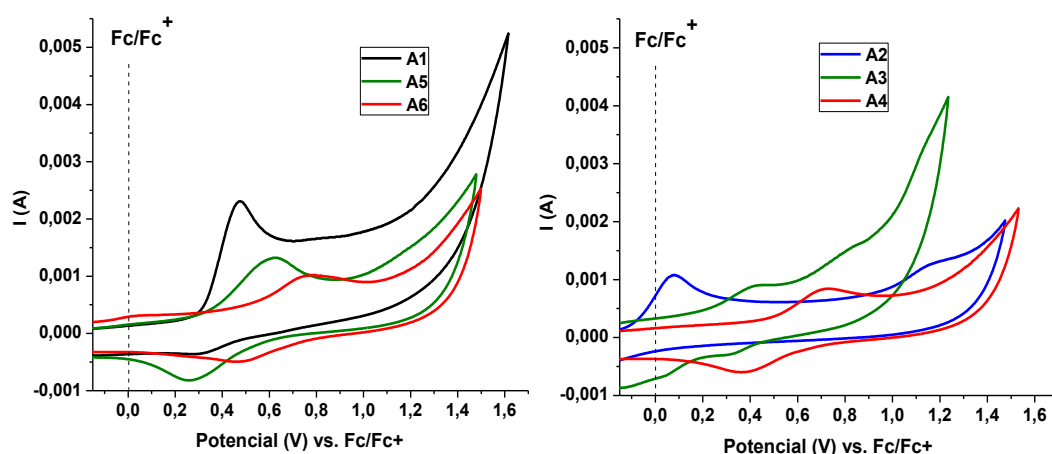
<b>A3</b>	<b>Tolueno</b>	<b>CHCl<sub>3</sub></b>	<b>THF</b>	<b>DCM</b>	<b>MeOH</b>	<b>DMF</b>
$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	428	442	416	459	408	392
$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	20800	21900	22900	23000	19800	24600
$\lambda_{\text{ems}}$ (nm)	590	557	552	612	610	592
$\phi$	0,0732	0,0223	0,0216	0,0190	0,0143	0,097

Puede observarse que a pesar de que la DMF tiene mayor constante dieléctrica debido a su alta polaridad y se esperaría un desplazamiento batocrómico de su  $\lambda_{\text{abs}}$  es todo lo contrario, a este tipo de solvatocromismo se le conoce como *solvatocromismo negativo* y se debe principalmente a que cuando hay grupos básicos o ácidos dentro de la molécula existe otro parámetro a considerar en la estabilización de los orbitales frontera y es el pH del medio, en otras palabras, el grado de protonación de la molécula en solventes polares ya que el equilibrio ácido-base en disolución puede afectar la capacidad electrodonadora o electroattractora de los pigmentos que contienen grupos básicos como la TPA o grupos carboxílicos como es el caso de los pigmentos **A1-A6**. Es importante destacar que el pigmento **A2**, aunque posee el  $\lambda_{\text{abs}}$  y el  $\lambda_{\text{em}}$  más altos, su coeficiente de absortividad molar es muy bajo si lo comparamos con los otros pigmentos; lo que indica que aunque absorba en una región del visible más apropiada; esta misma absorción es muy débil.

## 5.6. Estudios Electroquímicos de los pigmentos A1-A6

Las propiedades RedOx de los compuestos **A1-A6** fueron estudiadas por voltametría cíclica y voltametría diferencial de pulsos. Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente usando cloroformo como disolvente desoxigenado con Argón, Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.1 M como electrolito soporte y ferroceno como referencia interna. El montaje de celda de tres electrodos consistió en: un electrodo de carbón vitrificado como electrodo de trabajo, un alambre de platino como electrodo auxiliar y un alambre de plata, como pseudo-electrodo de referencia.





**Figura 19.** Voltametría cíclica de los compuestos **A1-A6** en  $\text{CHCl}_3$ .

En los voltamogramas puede observarse el desplazamiento de las ondas de oxidación cuasireversibles de la trifenilamina a potenciales más positivos con respecto a la trifenilamina sin sustituir, debido al aumento de su capacidad electrodadora con la introducción de grupos aceptores a las moléculas; el mismo comportamiento se observa en el pimento **A2**, donde el potencial de oxidación reversible del fragmento ferrocénico se desplaza a potenciales anódicos con respecto al ferroceno de referencia (tabla 4). Los potenciales de oxidación de los pigmentos **A3** y **A4** que presentan átomos de yodo en su estructura presentan valores de potenciales oxidación menos positivos que sus análogos no yodados **A5** y **A6**, lo que muestra que las propiedades electrónicas de estos pigmentos difieren con la presencia o ausencia del átomo de yodo.

**Tabla 3.** Potenciales de oxidación determinados a través de voltametría diferencial de pulsos de los compuestos **A1-A6** en  $\text{CHCl}_3$ .

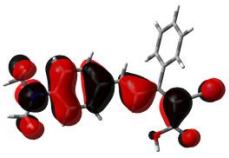
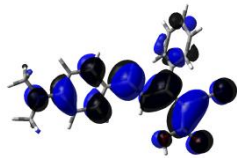
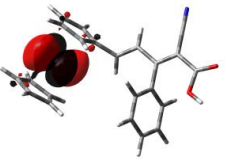
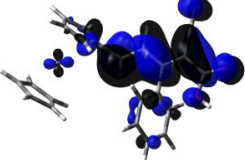
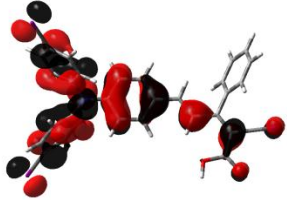
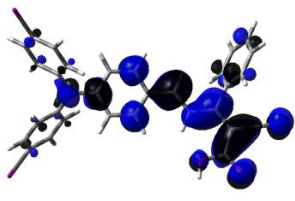
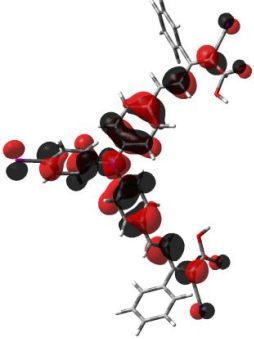
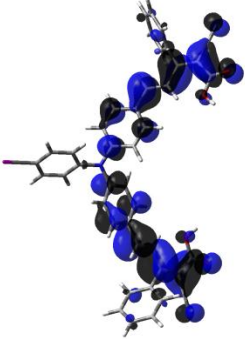
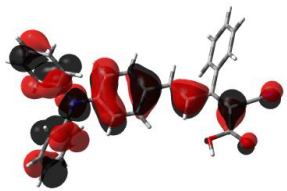
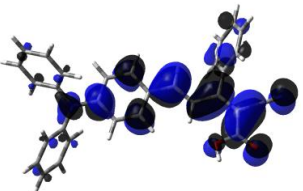
Pigmento	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>A5</b>	<b>A6</b>
$E_{\text{ox}}(\text{V})$	0,475	0,075	0,464	0,732	0,625	0,785

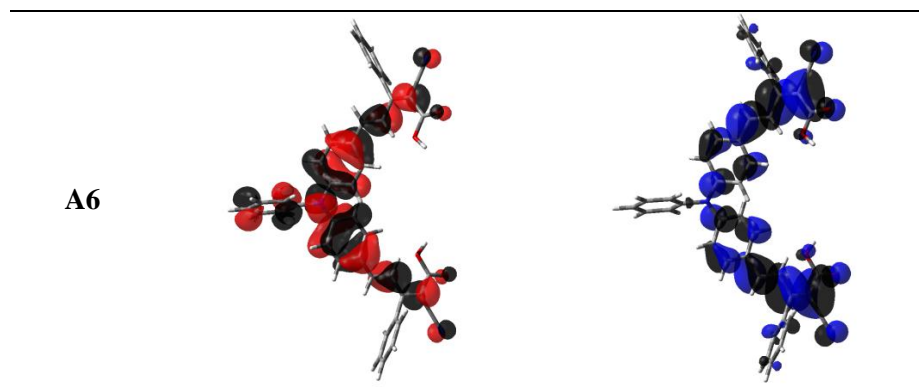
### 5.7. Estudios Mecano-Cuánticos a Nivel DFT de los Pigmentos A1-A6.

Para constatar el comportamiento estructural y electrónico de los compuestos obtenidos desde el punto de vista computacional, se llevaron a cabo cálculos teóricos de optimización de geometría y cálculos de energía en el estado excitado, para ello se utilizó el software comercial GAUSSIAN 09<sup>®</sup> con la interface gráfica Gauss View 05<sup>®</sup> empleando la teoría del funcional de densidad (DFT con el funcional híbrido B3LYP y el conjunto de bases de orbitales atómicos 6-31G (d)(p) para las moléculas **A1** y **A5-A6**. En el caso de los pigmentos **A2-A4** que contenían a átomos de hierro y yodo se empleó el conjunto de bases de orbitales atómicos LANI2DZ debido a que se necesitaba un

conjunto de base mayor para considerar en el cálculo la contribución de los orbitales pertenecientes a átomos de alto peso molecular. La estructura de mínima energía para cada molécula presentó una conformación plana a lo largo del sistema  $\pi$ -conjugado, lo que es óptimo para una eficiente transferencia de carga entre los fragmentos electro-activos. Posteriormente se calcularon los orbitales moleculares de frontera en el estado excitado, utilizando un método matemático dependiente del tiempo (SCF).

**Tabla 4.** Representación de los orbitales de frontera HOMO-LUMO sobre las estructuras optimizadas de los pigmentos **A1-A6** calculados a nivel DFT.

<i>Pigmento</i>	HOMO	LUMO
A1		
A2		
A3		
A4		
A5		



En el caso del HOMO puede observarse la contribución de la densidad electrónica principalmente sobre el fragmento electro-dador y parte de la contribución sobre el sistema conjugado, en el caso del orbital LUMO, la densidad electrónica se concentra sobre la unidad aceptora de electrones con una pequeña contribución del sistema conjugado, este fenómeno evidencia que el proceso de transferencia electrónica es favorable, donde interviene el sistema conjugado, estos resultados concuerdan con los resultados experimentales de absorción, emisión y propiedades medidos para esta serie de pigmentos; Es importante destacar que los grupos carboxilo tienen una contribución importante en el LUMO, por lo cual se espera que estos compuestos experimenten una eficiente inyección electrónica hacia un electrodo semiconductor. Como un ejemplo significativo, se observa la simetría de orbitales de frontera del pigmento **A2**, donde el HOMO se localiza fundamentalmente sobre el átomo de hierro, sin intervención del sistema conjugado; este hecho disminuye la comunicación electrónica de la molécula, este hecho se ve reflejado en el bajo coeficiente de absorptividad molar mostrado por este compuesto.

Otros hecho relevante que muestran estos resultados teóricos es que a pesar de que el átomo de yodo es un halógeno y debido a su deficiencia electrónica se esperaría una contribución nula en el orbital HOMO; por el contrario es evidente su contribución electrónica en este orbital molecular, ya que el yodo presenta una electronegatividad de (2.21) comparada con el átomo de carbono (2.50), por lo que se espera que el yodo contribuya eficientemente en las características fotovoltaicas de estos compuestos, sobre todo en los procesos de regeneración del pigmento oxidado.

**Tabla 5.** Resultados de los estudios computacionales y potenciales de oxidación de los pigmentos **A1-A6.**

<i>Pigmento</i>	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>A5</b>	<b>A6</b>
<b>LUMO (eV)</b>	-2.44	-2.86	-3.04	-3.21	-2.60	-2.83
<b>HOMO (eV)</b>	-5.29	-5.67	-5.59	-5.66	5.26	-5.39
<b><math>\Delta E(eV)</math></b>	2.68	0.38	2.27	2.10	2.39	2.20
<b><math>\lambda_{abs}(nm)</math></b>	463	356	545	590	518	565
<b><math>f_{HOMO \rightarrow LUMO}</math></b>	1.1999	0.0001	1.0413	1.1680	1.0800	1.2499
<b><math>E_{ox}(V)</math></b>	0,475	0,075	0,464	0,732	0,625	0,785

Los valores de energía y transiciones calculados presentan una correspondencia con los resultados experimentales, considerando que el método DFT subestima las energías, siempre se observaran longitudes de onda superiores a las encontradas experimentalmente pero las tendencias se conservan y los valores de energía como se mencionó anteriormente son muy cercanos a los experimentales.

Otro factor importante a destacar es la probabilidad de la transición **HOMO**→**LUMO**, que en el caso de las moléculas **A1-A6** representa las transiciones responsables de la ET. Esta probabilidad se ve reflejada en los valores de la fuerza del oscilador ( $f_{\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}}$ ), como se observa en la tabla 4 el pigmento **A2** muestra una fuerza del oscilador muy baja, este hecho está de acuerdo con el valor de absorptividad molar medido para este compuesto, por otro lado para los compuestos restantes la fuerza del oscilador es superior a la unidad, lo que refleja la efectividad de la transición y por tanto explica la intensidad de la banda ICT. Para los pigmentos yodados es notorio que la fuerza del oscilador es comparable con los compuestos análogos sin yodo, lo que permite concluir que la presencia de este átomo en el fragmento de TPA no desestimula los procesos de TE.

## 6. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron seis nuevos pigmentos orgánicos electroactivos, por medio de procedimientos sintéticos sencillos y de manera convergente. Los compuestos obtenidos y sus precursores fueron caracterizados completamente por técnicas espectroscópicas de FT-IR, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  y espectrometría de masas.
- Los estudios electroquímicos demostraron que el grupo de compuestos obtenidos **A1-A6**, presentaron propiedades RedOx típicas de sistemas que experimentan procesos de transferencia de carga intramolecular, como evidencia de esto, los potenciales de oxidación encontrados son el resultado de la oxidación irreversible del grupo *N,N*-dimetilamino en el compuesto **A1**, de la oxidación reversible del ferroceno en el compuesto **A2** y de las oxidaciones cuasireversibles de la trifenilamina en los compuestos **A3-A6**; todos estos valores de potencial de oxidación están desplazados anódicamente con respecto a compuestos de referencia.
- La unión covalente del fragmento electro-aceptor y conjugado del ácido 2-ciano-3-fenil-2-butenóico a diferentes fragmentos electro-dadores se comportó de la manera esperada: Se observó un aumento significativo en la longitud de onda de máxima absorción en la región del visible, además de presentar en la mayoría de los casos coeficientes de absortividad molar altos.
- La contribución importante de la densidad electrónica del grupo carboxilo en el LUMO, predicen una eficiente inyección electrónica de estos compuestos una hacia un electrodo semiconductor, además la contribución de densidad electrónica de los átomos de yodo en el orbital HOMO de los pigmentos **A3** y **A4**, predicen un acoplamiento eficiente con un sistema RedOx como lo es el sistema  $\text{I}/\text{I}_3^-$ .
- De acuerdo a los cálculos teóricos de los sistemas en estado excitado, la banda de ICT es resultado de la promoción de un electrón del HOMO al LUMO, además estas absorciones deben ser las de energía más baja (mayor longitud de onda), este comportamiento se observa en los espectros de absorción experimentales, donde se realizó un estudio solvatocrómico al compuesto **A3**, en disolventes de diferente polaridad, lo cual muestra claramente el desplazamiento de la banda ICT en función de la constante dieléctrica del disolvente.
- Los experimentos de emisión evidencian emisiones constantes en el visible, pero con rendimientos cuánticos de este proceso muy pequeños, este comportamiento es ideal ya que demuestra que el proceso de desactivación por fluorescencia no compite significativamente con el proceso de separación de cargas intramolecular (prueba que en los compuestos **A1-A6** la ET está favorecida cinéticamente)

## 7. SECCIÓN EXPERIMENTAL

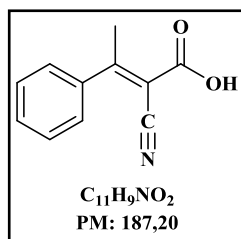
En esta sección se describen los equipos, reactivos y materiales utilizados para llevar a cabo el presente trabajo, y además, se especifica la metodología empleada para la síntesis de los compuestos obtenidos.

Los compuestos adquiridos de fuentes comerciales fueron utilizados sin purificación adicional y los disolventes empleados fueron grado ACS. El control de las reacciones por CCD fueron hechos en placas de sílica gel 60F 254 con espesor 0.2 mm soportadas sobre aluminio marca Merck, se empleó una lámpara manual de ultravioleta Spectronic serie E con dos longitudes de onda (254 y 365 nm). Los espectros de IR se tomaron con un espectrofotómetro Shimadzu FTIR 8400 en usando la técnica de ATR. Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  se tomaron en un equipo Bruker UltraShield de 400 MHz, en disolventes deuterados ( $\text{CDCl}_3$  y  $\text{DMSO-d}_6$ ) con tetrametilsilano (TMS) como estándar interno a 25 °C. Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro Shimadzu GCMS-DI 2010 (equipado con una sonda de inyección directa), con una fuente de impacto electrónico a 70 eV. Los estudios electroquímicos en disolución se llevaron a cabo en un potenciostato CHI 2660 en  $\text{CHCl}_3$  grado espectroscópico previamente desgasificado, con hexafluorofosfato de tetrabutilamonio a una concentración de 0.1 M como electrolito soporte; se empleó el arreglo convencional de tres electrodos con un alambre de platino (Pt), un alambre de plata (Ag) y carbon vitrificado como electrodos de conteo, pseudoreferencia y trabajo, respectivamente, con ferroceno ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) como referencia interna. Los espectros de absorción UV-Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 en disolventes con grado espectroscópico. Los estudios de emisión se realizaron en un espectrofluorímetro FT-8500 con disolventes con grado espectroscópico. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia ( $\phi$ ) fueron calculados de acuerdo con los parámetros de la ecuación:

$$\phi_x = \phi_{es} \frac{F_x A_{es} D_x n_x^2}{F_{es} A_x D_{es} n_{es}^2}$$

Donde  $\phi$  es corresponde al rendimiento cuántico del estándar, F, al área bajo la curva de fluorescencia, A es la absorbancia, D, el factor de dilución desde el espectro de absorción al espectro de emisión y n es el índice de refracción del disolvente que se empleó en cada caso. Los cálculos se realizaron con los espectros de emisión corregidos.

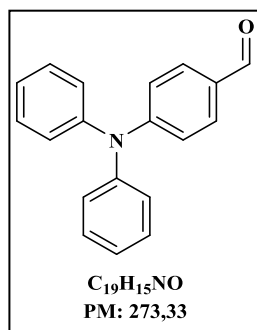
### Ácido 2-ciano-3-fenilbut-2-enoico (4)



Se agregó **1** (166 mmol) , **2** (167 mmol ) y  $\text{NH}_4\text{Ac}$  (39 mmol) en u balon de 100 mL, luego se le adicionó 6.4 mL de HAc y 30 mL de Tolueno. La mezcla se calentó a reflujo por 48 horas usando una trampa de Dean-Stark de 10 mL. La mezcla fue rotaevaporada hasta eliminar la mayor cantidad de Tolueno, después se extrajo con  $\text{CHCl}_3$  y 50 mL de agua, la fracción orgánica se

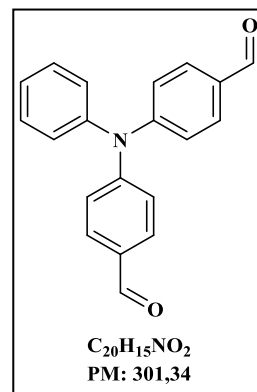
reextrajo con soluciones saturadas de NaCl y NaCO<sub>3</sub>, se secó usando MgSO<sub>4</sub> anhidro y se retiró el solvente por rotaevaporación. El aceite de color café se diluyó en 30 mL de MeOH y se agregó 30 mL de NaOH 5M se dejó agitando por 12 horas, luego se diluyó el crudo de reacción en 50 mL de agua y se acidificó con HCl 10% posteriormente se extrajo con EtAc, se secó esta fase y se rotaevaporó, el aceite se dejó cristalizando por 2 días. Los cristales amarillos son filtrados al vacío usando EtAc frío. Luego son recrystalizados en EtAc. Rendimiento 32%. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.48 (s, 5H), 2.74 (s, 3H) ppm. RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 175.21, 166.08, 140.16, 130.86, 128.83, 127.21, 115.89, 104.28, 23.79. FT-IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3400-2500 (O-H) (CH<sub>3</sub>), 2225 (C≡N), 1699 (C=O), 1561(C=C), 1417(C=C), 1278(C-H), 766(C-H), 701(C-H). MS (EI, 70eV)  $m/z$ : 187 [M<sup>+</sup>].

#### 4-(Difenilamino)benzaldehído (5)



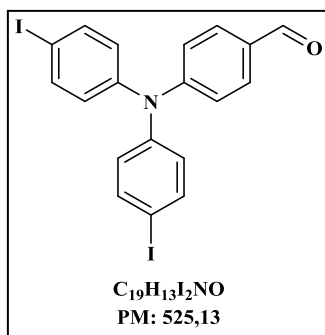
Se disolvió la **TPA** (20 mmol) en 33 mL de DMF en un balón de dos bocas de 100 mL luego se agregó el POCl<sub>3</sub> (40 mmol) en cantidades pequeñas en el transcurso de 1 hora, luego se calentó 4 h a 60 °C. El crudo se agregó a un Erlenmeyer de 500 mL con hielo equivalente a 50 mL de agua y se neutralizó con 250 mL de solución NaOH 2M. El sólido amarillos pálido formado se filtró y se purificó por cromatografía de columna en sílica gel con DCM como fase móvil. Rendimiento 93%. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.81 (s, 1H), 7.68 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 7.34 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 4H), 7.21 – 7.14 (m, 6H), 7.02 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 190.22, 153.18, 145.99, 131.11, 129.55, 128.95, 126.14, 124.93, 119.18, 76.84. FT-IR (ATR)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 1683(C=O), 1577(C=C), 1487(C=C), 1327(C=N), 1280(C-N), 1217(C-H), 1155(C-H), 823(C-H). MS (EI, 70 eV)  $m/z$ : 273[M<sup>+</sup>].

#### 4,4'-diformiltrifenilamina (6)



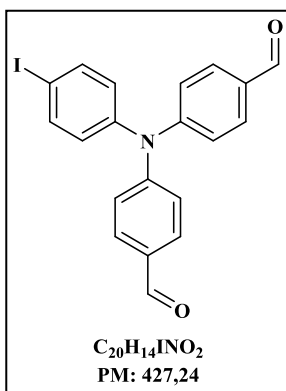
Se disolvió la **TPA** (20 mmol) en 33 mL de DMF en un balón de dos bocas de 100 mL luego se agregó el POCl<sub>3</sub> (244 mmol) en cantidades pequeñas en el transcurso de 1 hora, luego se calentó 8 h a 80 °C. después se dividió el crudo en dos erlenmeyer con hielo equivalente a 100 mL de agua en cada uno y se neutralizó con 500 mL de solución NaOH 2M. El sólido amarillo-café formado se filtró y se purificó por cromatografía de columna en sílica gel con DCM como fase móvil. Rendimiento 65%. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.91 (s, 2H), 7.79 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 4H), 7.41 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 7.27 (dd,  $J$  = 11.7, 3.1 Hz, 1H), 7.20 (dd,  $J$  = 8.3, 3.4 Hz, 6H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 190.62, 152.13, 145.62, 131.42, 130.27, 127.18, 126.39, 122.89. FT-IR (ATR)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 1689(C=O), 1585(C=C), 1500(C=C), 1328(C=N), 1276(C-N), 1217(C-H), 1165(C-H), 827 (C-H). MS (EI, 70 eV)  $m/z$ : 301[M<sup>+</sup>].

#### 4-(Bis(4-iodofenil)amino)benzaldehído (7)



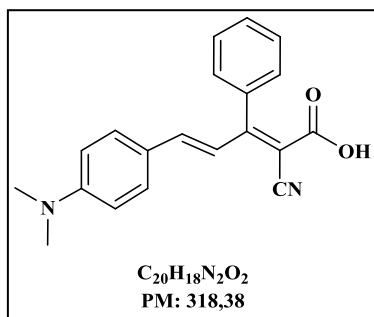
Se agregó **5** (7.3 mmol), KI (9.8 mmol) a un balón de dos bocas de 100 mL luego, se agregó 29 mL de HAc y 3 mL de agua y se agitó a temperatura ambiente hasta disolver, después se calentó 80 °C, se le adicionó KIO<sub>3</sub> (7.3 mmol) y se dejó bajo calentamiento por 5 h. Se deja enfriar la solución y se agregan 10 mL de una solución de NaSO<sub>3</sub> saturada luego se neutraliza con NaOH 2M. El sólido amarillo formado se filtró y se purificó por recrystalización en una mezcla DCM:EtOH (1:5). Rendimiento 95%. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): δ 9.84 (s, 1H), 7.71 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.62 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.05 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.89 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 13C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 190.54, 152.35, 145.84, 139.00, 138.58, 131.50, 130.44, 127.76, 126.17, 120.89, 88.90. FT-IR (ATR) *ν* (cm<sup>-1</sup>): 1692(C=O), 1587(C=C), 1476(C=C), 1371(C=N), 1308(C-N), 1257(C-H), 1190(C-H), 819(C-H). MS (EI, 70 eV) *m/z*: 525[M<sup>+</sup>].

#### 4,4'-Diformil(4-iodofenil)amina (8)



Se agregó **6** (7.2 mmol), KI (2.9 mmol) a un balón de dos bocas de 100 mL luego, se agregó 20 mL de HAc y 3 mL de agua y se agitó a temperatura ambiente hasta disolver, después se calentó 80 °C, se le adicionó KIO<sub>3</sub> (3.6 mmol) y se dejó bajo calentamiento por 4 h. Se deja enfriar la solución y se agregan 15 mL de una solución de NaSO<sub>3</sub> saturada luego se neutraliza con NaOH 2M. El sólido amarillo formado se filtró y se purificó por recrystalización en una mezcla DCM:EtOH (1:5). Rendimiento 92%. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.90 (s, 2H), 7.78 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.68 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.18 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 6.92 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 190.24, 151.34, 145.20, 139.00, 131.51, 131.19, 128.26, 122.90, 89.81. FT-IR (ATR) *ν* (cm<sup>-1</sup>): 1687(C=O), 1583(C=C), 1466(C=C), 1303(C=N), 1261(C-N), 1193(C-H), 1046(C-H), 824(C-H). MS (EI, 70 eV) *m/z*: 427 [M<sup>+</sup>].

#### Ácido 2-ciano-5-(4-(dimetilamino)fenil)-3-fenilpenta-2,4-dienoico (A1)

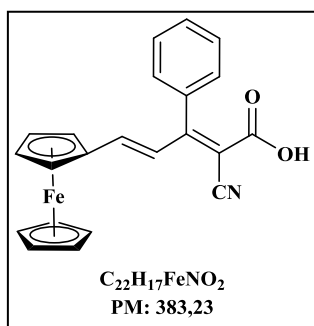


Se disolvió **4** (1.0 mmol) y 4-(dimetilamino) benzaldehído (1.2 mmol) en erlenmeyer de 25 mL en 3 mL de MeOH usando agitación, luego se agregó NaOH (5 mmol) y CaCl<sub>2</sub> (0.05 mmol) se dejó en agitación a temperatura ambiente por 5 h. Luego se agregó 10 mL de una solución saturada de NH<sub>4</sub>Cl y posteriormente se neutralizó con HCl 10%. El sólido naranja formado se filtró y se purificó por cromatografía de columna en sílica gel con



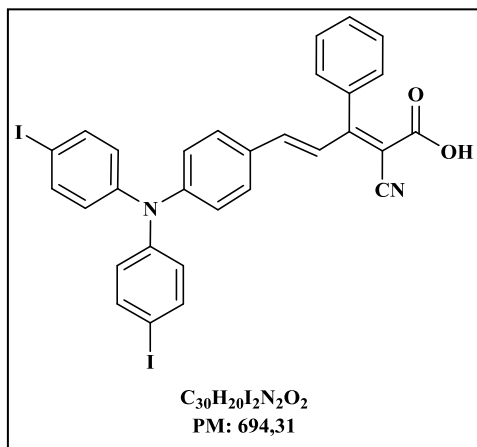
DCM:MeOH (10:1) como fase móvil. Rendimiento 92%. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.00 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 7.79 (d,  $J_{\text{trans}} = 15.5$  Hz, 1H), 7.61 – 7.50 (m, 3H), 7.48 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 7.33 (d,  $J_{\text{trans}} = 15.5$  Hz, 1H), 6.69 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 3.04 (s, 6H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 190.85, 152.19, 146.00, 139.22, 132.25, 130.54, 128.57, 128.44, 122.79, 117.10, 111.97, 85.16, 40.25. FT-IR (ATR)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3050-2808 (O-H) (CH<sub>3</sub>), 2207 (C $\equiv$ N), 1590 (C=O), 1510 (C=C), 1487 (C=C), 1316 (C=N), 1285 (C-N), 1180 (C-H), 1010 (C-H), 826 (C-H). MS (EI, 70 eV)  $m/z$ : 317 [ $\text{M}^+$ ].

#### Ácido 2-ciano-5-(ferrocenil)-3-fenilpenta-2,4-dienoico (A2)



Se disolvió **4** (1.0 mmol) y ferrocenocarboxaldehído (1.2 mmol) en erlenmeyer de 25 mL en 3 mL de MeOH usando agitación, luego se agregó NaOH (5 mmol) y  $\text{CaCl}_2$  (0.05 mmol) se dejó en agitación a temperatura ambiente por 6 h. Luego se agregó 10 mL de una solución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y posteriormente se neutralizó con HCl 10%. El sólido morado formado se filtró y se purificó por cromatografía de columna en sílica gel con DCM:EtAc (10:3) como fase móvil. Rendimiento 60%. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  (ppm): 8.06 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.67 (d,  $J_{\text{trans}} = 15.4$  Hz, 2H), 7.64 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 7.56 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.43 (d,  $J_{\text{trans}} = 15.3$  Hz, 1H), 4.84 (d,  $J = 16.3$  Hz, 2H), 4.58 (d,  $J = 16.4$  Hz, 2H), 4.20 (s, 5H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  (ppm): 188.51, 146.62, 138.15, 132.84, 128.90, 128.42, 119.13, 79.22, 71.52, 69.78, 69.49. FT-IR (ATR)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3050-2808 (O-H), 2205 (C $\equiv$ N), 1584 (C=O), 1378 (C=C), 1049 (C-H), 821 (C-H). MS (EI, 70 eV)  $m/z$ : 382 [ $\text{M}^+$ ].

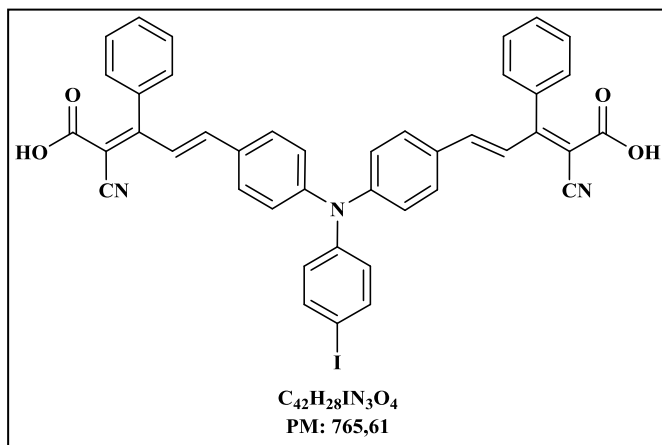
#### Ácido 5-(4-(Bis(4-iodofenil)amino)fenil)-2-ciano-3-fenilpenta-2,4-dienoico (A3)



Se disolvió **4** (1.0 mmol) y **7** (1.2 mmol) en erlenmeyer de 25 mL en 3 mL de MeOH usando agitación, luego se agregó NaOH (5 mmol) y  $\text{CaCl}_2$  (0.05 mmol) se dejó en agitación a temperatura ambiente por 5 h. Luego se agregó 10 mL de una solución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y posteriormente se neutralizó con HCl 10%. El sólido naranja formado se filtró y se purificó por cromatografía de columna en sílica gel con  $\text{CHCl}_3$ : MeOH (10:1) como fase móvil. Rendimiento 50 %. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  (ppm): 8.60 (d,  $J_{\text{trans}} = 16.2$  Hz, 1H), 7.61 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4H), 7.46 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 7.38 – 7.32 (m,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.30 (s,  $J = 8.6$  Hz, H), 7.24 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 6.92 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 6.81 (d,  $J = 8.7$  Hz, 4H), 6.15 (d,  $J_{\text{trans}} = 16.2$  Hz, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  (ppm): 146.04, 138.31, 128.75, 128.37, 126.36, 123.27, 87.53, 79.16. FT-IR (ATR)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3050-2808 (O-H),

2203 (C≡N), 1580 (C=O), 1506(C=C), 1483(C=C), 1312(C=N), 1283(C-N), 1179(C-H), 1004(C-H), 824(C-H). MS (EI,70 eV)  $m/z$ : 692[M<sup>+</sup>].

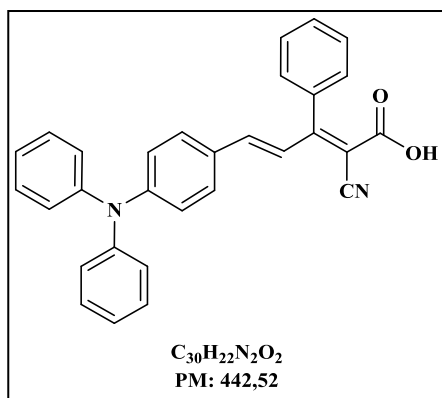
**Ácido 5,5'-(((4-Iodofenil)azanediil)bis(4,1-fenilen))bis(2-ciano-3-fenilpenta-2,4-dienoico (A4)**



Se disolvió **4** (2.0 mmol) y **8** (1.2 mmol) en erlenmeyer de 25 mL en 3 mL de MeOH usando agitación, luego se agregó NaOH (5 mmol) y CaCl<sub>2</sub> (0.05 mmol) se dejó en agitación a temperatura ambiente por 5 h. Luego se agregó 10 mL de una solución saturada de NH<sub>4</sub>Cl y posteriormente se neutralizó con HCl 10%. El sólido rojo formado se filtró y se purificó por cromatografía de columna en sílica gel con CHCl<sub>3</sub>:MeOH (10:3) como

fase móvil. Rendimiento 40%. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm): 8.61 (d, ,  $J_{trans}$  = 16.2 Hz, 2H), 7.63 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 7.42 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.40 – 7.35 (m,  $J$  = 7.8 Hz, 4H), 7.30 (s,  $J$  = 8.6 Hz, 4H), 7.25 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 4H), 6.91 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 4H), 6.80 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 6.17 (d, ,  $J_{trans}$  = 16.3 Hz, 2H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm): 145.32, 138.73, 131.31, 128.77, 128.56, 128.42, 128.09, 125.27, 120.71, 85.12 79.18. FT-IR (ATR)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3109-2677 (O-H), 2208 (C≡N), 1586 (C=O), 1505(C=C), 1483(C=C), 1314(C=N), 1281(C-N), 1178(C-H), 1031(C-H), 820(C-H). MS (EI,70 eV)  $m/z$ : 761[M<sup>+</sup>].

**Ácido 2-Ciano-5-(4-(difenilamino)fenil)-3-fenilpenta-2,4-dienoico (A5)**

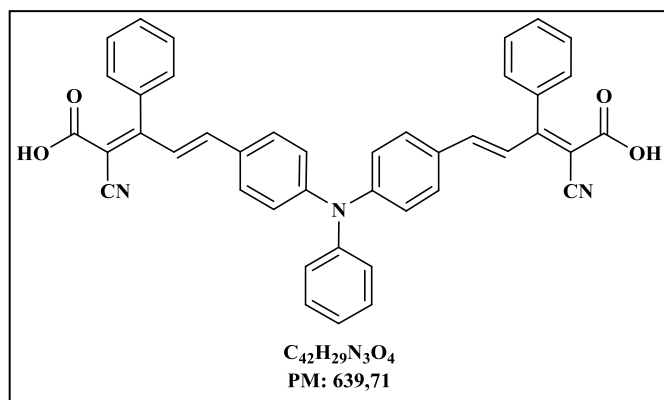


Se disolvió **4** (1.0 mmol) y **5** (1.2 mmol) en erlenmeyer de 25 mL en 3 mL de MeOH usando agitación, luego se agregó NaOH (5 mmol) y CaCl<sub>2</sub> (0.05 mmol) se dejó en agitación a temperatura ambiente por 5 h. Luego se agregó 10 mL de una solución saturada de NH<sub>4</sub>Cl y posteriormente se neutralizó con HCl 10%. El aceite naranja formado se extrajo con EtAc y se secó usando MgSO<sub>4</sub> anhidro y se retiró el solvente por rotaevaporación y se purificó por cromatografía de columna en sílica gel con CHCl<sub>3</sub>:MeOH (10:1) como fase móvil. Rendimiento 48%. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm):

8.58 (d,  $J_{trans}$  = 16.2 Hz, 1H), 7.47 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H), 7.36 – 7.22 (m, 9H), 7.12 – 7.00 (m, 6H), 6.86 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H), 6.14 (d,  $J_{trans}$  = 16.2 Hz, 1H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm): 146.53, 135.91, 129.71, 129.68, 128.76, 128.56, 128.38, 128.36, 126.40, 125.93, 124.80, 124.72, 123.84, 123.33, 122.77, 121.90, 121.80, 77.37. FT-IR (ATR)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3661-2794(O-H), 2206

(C≡N), 1584 (C=O), 1488(C=C), 1315(C=N), 1278(C-N), 1177(C-H), 1074(C-H), 822(C-H).MS (EI,70 eV)  $m/z$ : 437[M<sup>+</sup>].

**Ácido 5,5'-((Fenilazanedil)bis(4,1-fenilen))bis(2-ciano-3-fenilpenta-2,4-dienoico) (A6)**



Se disolvió **4** (2.0 mmol) y **6** (1.2 mmol) en erlenmeyer de 25 mL en 3 mL de MeOH usando agitación, luego se agregó NaOH (5 mmol) y CaCl<sub>2</sub> (0.05 mmol) se dejó en agitación a temperatura ambiente por 5 h. Luego se agregó 10 mL de una solución saturada de NH<sub>4</sub>Cl y posteriormente se neutralizó con HCl 10%. El aceite rojo formado se extrajo con EtAc, se secó usando MgSO<sub>4</sub> anhidro y se

retiró el solvente por rotaevaporación. El sólido se purificó por cromatografía de columna en sílica gel con CHCl<sub>3</sub>:MeOH (10:3) como fase móvil. Rendimiento 40%. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm): 8.64 (d, ,  $J_{trans}$  = 16.2 Hz, 2H), 7.84 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 1H), 7.74 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 4H), 7.50 – 7.35 (m, 10H), 7.29 – 7.23 (m, 4H), 6.97 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 4H), 6.17 (d, ,  $J_{trans}$  = 16.3 Hz, 2H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm): 144.63, 137.15, 130.33, 127.15, 128.34, 128.32, 127.87, 125.27, 121.51, 78.96. FT-IR (ATR)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3661-2794(O-H), 2206 (C≡N), 1589(C=O), 1506(C=C), 1470(C=N), 1301(C-N), 1209(C-H), 1067(C-H), 823(C-H). MS (EI,70 eV)  $m/z$ : 635[M<sup>+</sup>].

## REFERENCIAS

- (1) Bamfield, P. Phenomena Involving Absorption of Light and Energy Transfer. In *Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry*; The Royal Society of Chemistry, **2010**; pp. 366–470.
- (2) Natali, M.; Campagna, S.; Scandola, F. Photoinduced Electron Transfer across Molecular Bridges: Electron- and Hole-Transfer Superexchange Pathways. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4005–18.
- (3) Ortiz, A.; Insuasty, B.; Illescas, B. M.; Martín, N. Transferencia Electrónica Y Nanocables Moleculares Orgánicos. *Anales de Química*, **2008**, *104*.
- (4) Gilbert, M.; Albinsson, B. Photoinduced Charge and Energy Transfer in Molecular Wires. *Chem. Soc. Rev.* **2014**.
- (5) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films. *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- (6) Grätzel, M. Photoelectrochemical Cells. *Nature* **2001**, *414*, 338–344.
- (7) Grätzel, M. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841–6851.
- (8) Robertson, N. Optimizing Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 2338–2345.
- (9) Yen, Y.-S.; Chou, H.-H.; Chen, Y.-C.; Hsu, C.-Y.; Lin, J. T. Recent Developments in Molecule-Based Organic Materials for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8734–8747.
- (10) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Molecular Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269–277.
- (11) Ning, Z.; Tian, H. Triarylamine: A Promising Core Unit for Efficient Photovoltaic Materials. *Chem. Commun. (Camb)*. **2009**, 5483–5495.
- (12) Liang, M.; Xu, W.; Cai, F.; Chen, P.; Peng, B.; Chen, J.; Li, Z. New Triphenylamine-Based Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4465–4472.
- (13) Ning, Z.; Zhang, Q.; Wu, W.; Pei, H.; Liu, B.; Tian, H. Starburst Triarylamine Based Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3791–3797.
- (14) Jia, J.; Cao, K.; Xue, P.; Zhang, Y.; Zhou, H.; Lu, R. Y-Shaped Dyes Based on Triphenylamine for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 3626–3632.

- (15) Li, G.; Jiang, K. J.; Li, Y. F.; Li, S. L.; Yang, L. M. Efficient Structural Modification of Triphenylamine-Based Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11591–11599.
- (16) Lee, J. K.; Lee, S. M.; Lee, S. B.; Kim, K. H.; Cho, S. E.; Jang, S. I.; Park, S. H.; Hwang, W. P.; Seo, M. H.; Kim, M. R. Syntheses of Triphenylamine-Based Organic Dyes and Effects of Their Acceptor Groups on Photovoltaic Performances of Dye Sensitized Solar Cells. *Curr. Appl. Phys.* **2011**, *11*, S140–S146.
- (17) Misra, R.; Gautam, P.; Mobin, S. M. Aryl-Substituted Unsymmetrical Benzothiadiazoles: Synthesis, Structure, and Properties. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 12440–52.
- (18) Liang, M.; Chen, J. Arylamine Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3453–3488.
- (19) Fronza, G.; Fuganti, C.; Serra, S. Stereochemical Course of Baker's Yeast Mediated Reduction of the Tri- and Tetrasubstituted Double Bonds of Substituted Cinnamaldehydes. *European J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 6160–6171.
- (20) Lee, H. J.; Sohn, J.; Hwang, J.; Park, S. Y.; Choi, H.; Cha, M. Triphenylamine-Cored Bifunctional Organic Molecules for Two-Photon Absorption and Photorefraction. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 456–465.
- (21) Wan, Z.; Jia, C.; Duan, Y.; Zhou, L.; Zhang, J.; Lin, Y.; Shi, Y. Influence of the Antennas in Starburst Triphenylamine-Based Organic Dye-Sensitized Solar Cells: Phenothiazine versus Carbazole. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 4507.
- (22) Mikroyannidis, J. A.; Tsagkournos, D. V.; Balraju, P.; Sharma, G. D. Synthesis and Photovoltaic Properties of an Alternating Phenylenevinylene Copolymer with Substituted-Triphenylamine Units along the Backbone for Bulk Heterojunction and Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2364–2372.
- (23) Babak, K.; Zahedi, H. Calcium Chloride as an Efficient Lewis Base Catalyst for the One-Pot Synthesis of  $\alpha$ -Aminophosphonic Esters. *Chem. Lett.* **2008**, *37*.